Teodor Măluțan Valentin I. Popa

PROTECȚIA LEMNULUI PRIN METODE SPECIFICE

CERMI ° 2007

TEODOR MĂLUȚAN VALENTIN I. POPA

PROTECȚIA LEMNULUI PRIN METODE SPECIFICE

CERMI • 2007

Scanned with OKEN Scanner

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

MĂLUȚAN, TEODOR
Protecția lemnului prin metode specifice. / Teodor Măluțan, Valetin I. Popa - Iași : Cermi, 2007
Bibliogr.
ISBN 978-973-667-293-4
I. Popa I. Valentin

Copyright © 2007. Toate drepturile pentru prezenta ediție aparțin autorilor

CERMI IAŞI
Editură tehnică, ştiinţifică şi didactică.
Str. Curelari Nr.16, 700141 Iaşi
Tel.: 0741099980, Tel./Fax.: 0232316604
Editura.Cermi@gmail.com
www.cermi.ro
www.cermi.ro/librarie

Acreditări:

CONSILIUL NATIONAL AL CERCETARII STIINTIFICE DIN INVATAMANTUL SUPERIOR

Acreditată de Consiliul Național al Cercetării Științifice din Invățământul Superior cu codul 181

Membră a Asociației Publicațiilor Literare şi Editurilor din România.

Scanned with OKEN Scanner

Prefaţă

Fitomaterialele reprezintă un excelent izvor de materii prime disponibile pentru industrializare, care se refac anual prin fotosinteză şi care furnizează un complex de combinaţii chimice organice, deosebit de atractive la utilizare.

Pe parcusul vieţii plantelor, rezistenţa materialelor vegetale la atacul agenţilor externi se datoreşte limitărilor structurale, prezente în mod natural în edificarea complexului lignopolizaharidic, pentru protecţia şi păstrarea activităţilor fiziologice ale ţesuturilor vii.

Datorită utilizării lemnului ca material major de construcţie, necesitatea de a proteja lemnul a existat dintotdeauna, despre încercările şi metodele utilizate existând informaţii încă din antichitate.

Dacă la început, s-a acţionat empiric, odată cu înţelegerea cauzelor degradării lemnului, a luării în consideraţie a factorilor fizici, chimici şi biologici, cercetările aplicative în domeniul bioprotecţiei lemnului, au cunoscut o largă dezvoltare.

Datorită interesului deosebit, lucrarea de faţă se constituie într-un ghid practic destinat cunoaşterii structurii fizico-chimice a materialului lemnos considerat un compozit, a modului de acţiune a microorganismelor ce provoacă degradarea lemnului şi a stadiului atins în cercetările privind agenţii chimici utilizaţi în bioprotecţia lemnului. Manualul se adresează specialiştilor din domeniul chimiei şi prelucrării lemnului, ştiinţei materialelor dar şi celor din construcţii sau inginerie chimică.

Apariţia acestei lucrării n-ar fi fost posibilă fără sprijinul financiar acordat de către Autoritatea Naţională pentru Cercetare Ştiinţifică (ANCS) prin Programul Cercetare de Excelenţă nr. 4501/2006.

Autorii

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

I. ASPECTE PRIVIND STRUCTURA LEMNULUI..... 7
1.1. Structura lemnului ca material compozit..... 7
1.1.1. Structura celulozei 10
1.1.2. Structura hemicelulozelor..... 20
1.1.3. Structura ligninei..... 24
1.2. Structura membranei celulare 25
1.3. Morfologia tulpinii plantelor 34
1.3.1. Structura primară a tulpinii 35
1.3.2. Structura secundară a tulpinii 36
1.4. Structura microscopică a lemnului 37
1.4.1. Structura microscopică a lemnului de conifere 37
1.4.2. Structura microscopică a lemnului speciilor de foioase 41
1.5. Structura macroscopică a lemnului 47
1.6. Anomaliile şi defectele lemnului 51
1.6.1. Anomalii de creştere 51
1.6.2. Anomalii de structură 53
1.6.3. Defecte traumatice 55
1.6.4. Depuneri anormale 56
II. PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE LEMNULUI..... 56
2.1. Sorbţia apei 56
2.1.1. Influenţa umidităţii asupra proprietăţilor lemnului 63
2.1.2. Determinarea umidităţii lemnului 63
2.1.3. Umflarea şi contragerea lemnului 64
2.1.4. Fenomene însoţitoare ale umflării şi contragerii..... 66
2.1.5. Procedee de stabilizare dimensională a lemnului..... 67
2.1.6. Consecinţele contragerii şi umflării asupra lemnului masiv 68
2.1.7. Consecinţele umflării şi contragerii lemnului 68
2.2. Densitatea lemnului 69
2.2.1. Influenţa umidităţii asupra densităţii 70
2.2.2. Determinarea densităţii lemnului 71
2.3. Proprietăţile termice ale lemnului 71
III. MICROORGANISME CARE METABOLIZEAZĂ LEMNUL 75
3.1. Creşterea hifelor in lemn si microscopia degradării lemnului 76
3.2. Chimia si biochimia degradării lemnului 79
3.2.1. Biodegradarea celulozei..... 80
3.2.1.1. Microorganisme si enzime 80
3.2.1.2. Mecanismul biodegradarii celulozei ... 82

Scanned with OKEN Scanner

3.2.2.Biodegradarea hemicelulozelor 88
3.2.2.1. Microorganisme si enzime 88
3.2.2.2 Mecanismul hidrolizei enzimatice a hemicelulozelor 91
3.2.3.Biodegradarea ligninei 94
3.3.1 Microorganisme cu activitate lignolitică... 94
3.3.2 Biochimia degradării ligninei 96
IV. MATERIALE ANTISEPTICE PENTRU PROTECŢIA LEMNULUI 104
4.1. Mecanismul de acţiune a antisepticelor asupra dăunătorilor naturali 105
4.2. Noţiuni de bază privind antisepticele 106
4.3. Substanţe chimice antiseptice 107
4.3.1. Antiseptice organice 107
4.3.2. Antiseptice anorganice 111
4.3.3. Paste antiseptice 116
4.4. Tehnologia aplicării substanţelor antiseptice 121
4.4.1. Lucrări pregătitoare pentru aplicarea tratamentelor de protecţie 121
4.4.2. Protecţia lemnului prin tratare la suprafaţă 122
4.4.3. Impregnarea lemnului prin metoda imersării 123
4.4.4. Impregnarea lemnului în picioare 126
4.4.5. Impregnarea lemnului prin înlocuirea sevei ... 126
4.4.6. Metoda de impregnare a lemnului prin aplicarea ciclului vacuum-presiune în cilindru închis 127
4.4.7. Impregnarea lemnului prin osmoză 134
4.4.8. Impregnarea lemnului prin injectare sau prin găurire 136
4.5. Substanţe cu proprietăţi insecticide 136
V. AGENŢI CHIMICI PENTRU PROTECŢIA LEMNULUI 138
5.1. Principii generale 138
5.2. Istoric şi dezvoltare în domeniul protecţiei lemnului ... 139
5.3. Agenţi de protecţie a lemnului solubili în apă. Compuşi anorganici 141
5.3.1. Introducere 141
5.3.2. Agenţi de protecţie a lemnului pe bază de cupru şi alegerea elementelor de protecţie adiţională 142
5.3.3. Distribuţia componentelor şi fixarea lor în lemn 143
5.3.4. Reacţiile compuşilor CCA cu compuşi model ai componenţilor lemnului 146
5.3.5. Produşii de reacţie a agenţilor CCA cu lemnul solid 148
5.3.6. Mecanismul de reacţie a produşilor CCA cu lemnul 148
5.3.7. Implicaţii biologice 150

Scanned with OKEN Scanner

5.4. Compuşi anorganici ai borului 151
5.5. Aspecte privind rolul apei din lemn în procesele de biodegradare şi bioprotecţie 151
5.6. Compuşi de amoniu cuaternari 153
5.7. Agenţi de protecţie a lemnului solubili în solvenţi organici 154
5.7.1. Ingrediente active în agenţii chimici organici de protecţie a lemnului 154
5.7.2. Proprietăţi şi performanţe ale agenţilor chimici organici de protecţie a lemnului 156
5.7.3. Chimia ingredientelor active din agenţii chimici organici de protecţie a lemnului 156
5.8. Agenţi chimici de protecţie a lemnului cu acţiune fiziologică antifungică 164
5.9. Agenţi pentru protecţia lemnului pe bază de produse naturale 166
VI. PROTECŢIA LEMNULUI CONTRA FOCULUI 173
6.1. Clasificarea substanţelor ignifuge şi modul lor de acţiune..... 174
6.2. Condiţiile tehnice pe care trebuie să le îndeplinească substanţele ignifuge 176
6.3. Substanţele utilizate pentru ignifugare 176
6.3.1. Compuşii acidului boric 176
6.3.2. Sărurile acidului fosforic 177
6.3.3. Sărurile acidului clorhidric 177
6.3.4. Sărurile acidului sulfuric 178
6.3.5. Sărurile acidului carbonic 179
6.3.6. Sărurile acizilor siliciului 179
6.4. Prepararea şi aplicarea substanţelor ignifuge 180
6.4.1. Produse care formează acoperiri ignifuge şi termoizolatoare 181
6.4.2. Vopsele speciale ignifuge 181
6.4.3. Soluţii ignifuge pentru ignifugarea în profunzime a lemnului 183
6.5. Procedee de ignifugare 183
Bibliografie selectivă 184

Scanned with OKEN Scanner

I. ASPECTE PRIVIND STRUCTURA LEMNULUI

1.1. Structura lemnului ca material compozit

Lemnul este un material compozit, alcătuit în proporţie de 85 - 95 % din celuloză, polizaharide necelulozice şi polimeri ligninici. Se admite că lemnul este un sistem polimer reticulat multicomponent, în care armătura celulozică microfibrilară se încadrează într-o matrice amorfă, formată din lignină şi polioze necelulozice. Drept urmare, compoziţia chimică şi proprietăţile mecanice ale lemnului sunt determinate de conţinutul în celuloză, de gradul de orientare a armăturii microfibrilare celulozice şi de raportul lignină/hemiceluloze din matricea amorfă.

Matricea lemnului, prin structura sa, condiţionează porozitatea lemnului. Destrucţia matricei cauzează o umflare intensă a sistemului, creşterea porozităţii lemnului şi mobilităţii segmentale a catenelor sau fragmentelor acestora, la extremitatea lor liberă. Reţeaua ligninei din lemnul umed condiţionează rigiditatea structurii vegetale, pe când reţeaua lignină-hemiceluloze conferă matricei proprietăţi elastice.

Schema de structură a matricii este prezentată în figura 1.1. Prin procedee chimice (acţiunea soluţiilor slab alcaline, oxidare blândă etc.) sau fizice (radiaţii gamma) se produce o micşorare a densităţii relative a reţelelor, ceea ce se traduce printr-o intensificare a gradului de umflare a materialului lemnos, o sporire a fracţiei sol (care trece în soluţie) şi prin modificări de comportament mecanic (creşte plasticitatea materialului).

Peretele celular al plantelor este o matrice complexă, compusă din două straturi principale - peretele primar şi peretele secundar - şi care este situată între membrana citoplasmatică şi lamela mediană (figura 1.2).

Scanned with OKEN Scanner

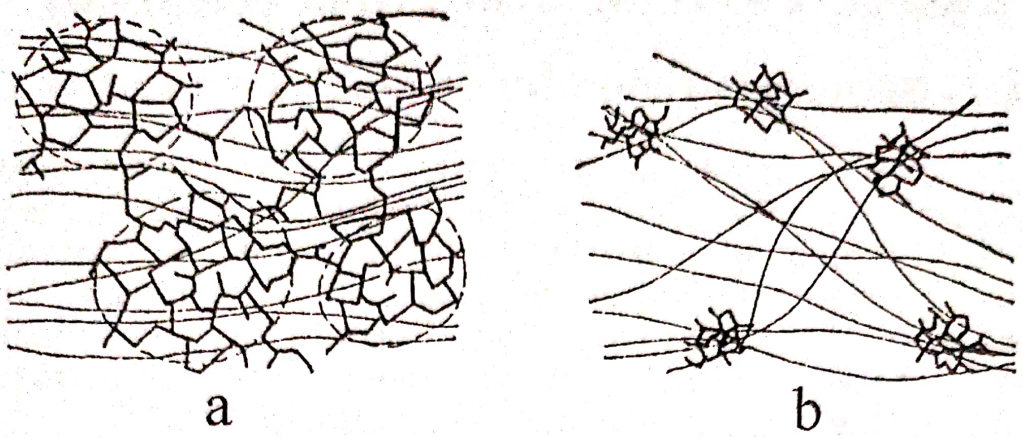


Fig.1.1. *Structura matricei din lemn: liniile îngroşate reprezintă ghemurile macromoleculare de lignină, legate între ele prin punţi rare; liniile subţiri figurează lanţurile liniare hemicelulozice: a - matricea nemodificată; b - matricea parţial degradată pe seama destrucţiei reţelei L*

Detaliile structurale ale peretelui primar au fost confirmate de studii asupra celulelor din lemn de paltin, care evidenţiază o matrice asemănătoare unui gel, formată din celuloză, hemiceluloze şi pectine (figura 1.3). Pectinele sunt adesea legate încrucişat de heteroxilani, care, la rândul lor, stabilesc legături de hidrogen cu suprafaţa microfibrilelor celulozice.

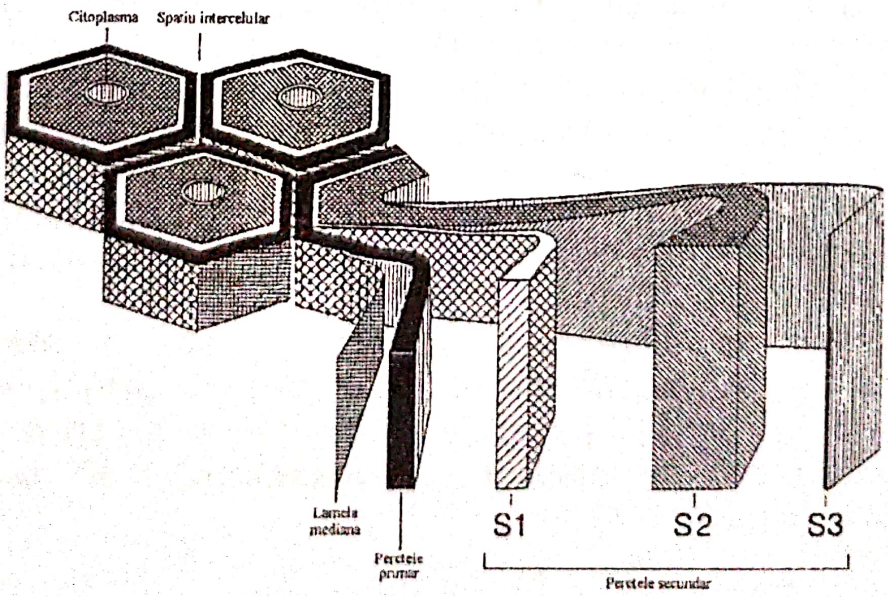


Fig.1.2. *Reprezentarea schematică a structurii peretelui celular*

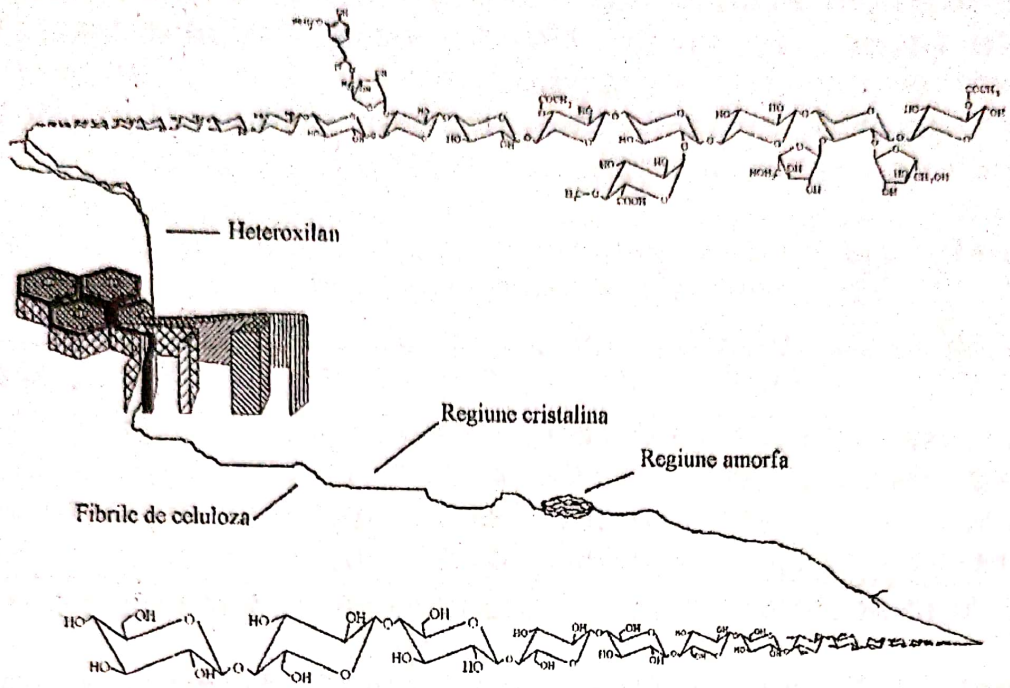


Fig.1.3. *Reprezentarea schematică a polizaharidelor conţinute în peretele primar al celulei lemnoase*

Peretele secundar este un complex multistrat în care predomină microfibrilele celulozice dispuse în straturi succesive, cu depozitare în diferite orientări. Lignina - un complex polimer insolubil - format din resturi fenolice - este predominantă în peretele primar şi în cel secundar al celulelor de xilem.

Compoziţia hidraţilor de carbon din materialele lignocelulozice izolate din lemn de foioase şi răşinoase, precum şi din paie de grâu şi trestie de zahăr, este redată în tabelul 1.1. Glucoza este prezentă în concentraţie ridicată între monozaharide, urmată de xiloză, şi prin urmare nu este surprinzător faptul că glucanul alături de celelalte polizaharide constituie peste 50% din masa uscată a materialului prezent în diferite tipuri de pereţi celulari (tabelul 1.2). Polizaharida principală - atât în lemnul de răşinoase, cât şi în cel de foioase - este celuloza, care constituie, în medie, în jur de 42% din masa uscată. Hemicelulozele din lemnul de foioase sunt parţial acetilate, conţin cantităţi reduse de heteroxilani acizi şi puţin manan. Dimpotrivă, polimerul predominant alături de celuloza din lemn de răşinoase este galactoglucomananul, pe când conţinutul în

Scanned with OKEN Scanner

heteroxilani asemănători cu cei din lemnul de foioase este redus (în jur de 3% din polizaharidele totale). Arabinogalactanii, care reprezintă în jur de 20% din masa uscată, au fost, de asemenea, semnalaţi în unele specii de răşinoase, cum ar fi lemnul de zadă.

Tabelul 1.1 *Analiza compoziţională (% din masa uscată) a hidraţilor de carbon din hidrolizatele a patru tipuri diferite de materiale lignocelulozice*

Sursa	Arab	Ga	Glu	Man	Xil	Lignină
Foioase	0,27	0,34	44,1	2,15	13,7	22,7
Răşinoase	1,29	2,33	44,1	11,4	6,19	27,1
Paie	2,46	0,66	38,1	0,17	22,6	22,8
Trestie	1,47	0,35	44,5	0,21	22,5	22,7

Arab-Arabinoză;Ga-galactoză;Glu-glucoză;Man-manoză;Xil-xiloză

Tabelul 1.2 *Conţinutul de polizaharide (% din masa uscată) pentru patru tipuri diferite de materiale lignocelulozice*

Polizaharida	Foioase	Răşinoase	Paie	Trestie
Glucan	42,4	42,4	31,9	38,8
Xilan	13,0	5,94	18,9	21,4
Manan	2,05	11,0	0,15	0,20
Arabinan	0,25	1,28	2,08	1,40
Galactan	0,33	2,29	0,56	0,34
Total	58,3	62,9	53,8	62,5

1.1.1. Structura celulozei

Structura moleculară

Prin structură se înţelege geometria tridimensională a macromoleculei de celuloză, adică modalitatea în care atomii constituenţi ai lanţului polimer se dispun împreună în spaţiu. Un prim nivel la care se analizează structura celulozei este cel molecular (sau primar), care priveşte constituţia chimică a verigilor elementare ce formează macromoleculele sale.

Unitatea structurală fundamentală a celulozei este anhidro - β - D - glucopiranoza, lucru demonstrat prin hidroliza totală a polimerului, din care rezultă

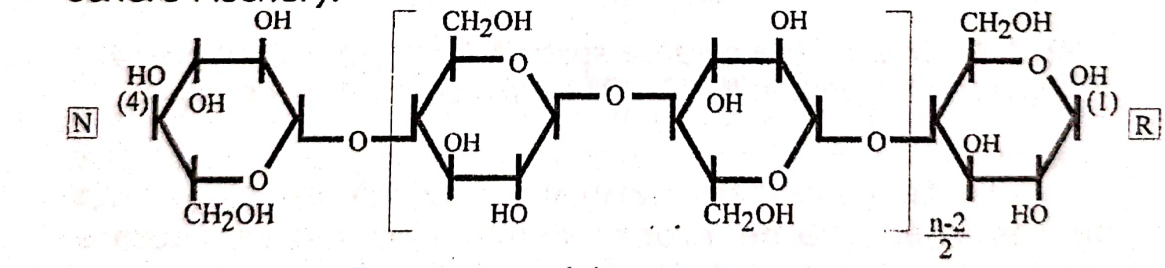
Scanned with OKEN Scanner

peste 98% glucoză. Analiza elementală evidenţiază pentru celuloză compoziţia: C:44,4%; H:6,26% şi O:49,4%, ceea ce corespunde formulei brute $(C_6H_{10}O_5)_n$. Cu alte cuvinte, celuloza este o homopolizaharidă alcătuită din unităţi de β-D-anhidroglucopiranoză, unite între ele prin legături glucozidice 1→4. Această structură chimică a fost formulată pentru celuloză de către E. Fischer, în care $C_6H_{10}O_5$ este motivul monomer, iar *n* este gradul mediu de polimerizare (GP). De fapt, în scrierea dezvoltată a structurii polizaharidei, veriga din extrema stângă prezintă un atom de hidrogen în plus, iar unitatea reducătoare din dreapta lanţului - o grupă OH suplimentară, adică o reprezentare riguroasă a macromoleculei celulozice ar trebui să arate astfel:

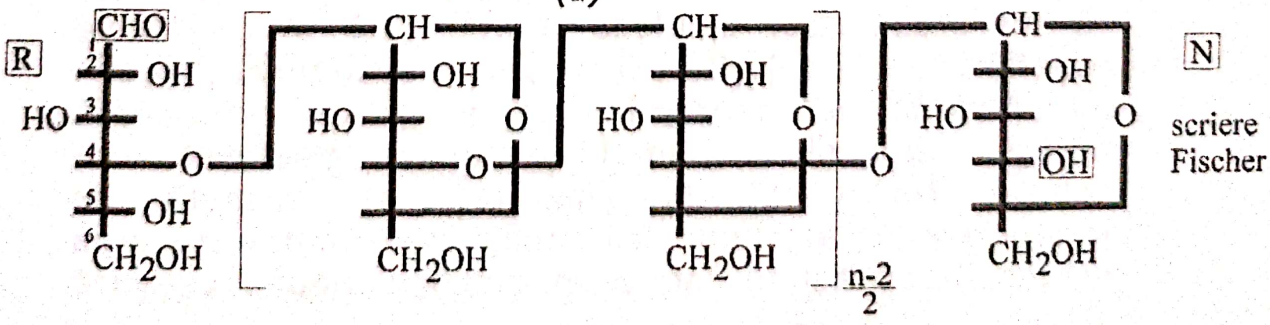
$$H(C_6H_{10}O_5)_nOH$$

dar, din punct de vedere analitic, este imposibilă decelarea acestor elemente.

In final, se ajunge la binecunoscuta formulă de structură moleculară a celulozei, la care se distinge o polaritate a catenei care înaintează, pe măsura dezvoltării lanţurilor, de la stânga (N-capăt nereducător) la dreapta (R-capăt reducător) (în scriere Haworth) sau invers (în scriere Fischer).



(a)



(b)

Fig. 1.4. *Structura moleculară a celulozei în scrierile Haworth (a) şi Fischer(b)*

Scanned with OKEN Scanner

Structura cristalină şi polimorfismul celulozei

Conform studiilor de difracţie cu raze X, veriga elementară a lanţului celulozic se înscrie în grupa spaţială a sistemului cristalin monoclinic, caracterizat prin simbolul C_2^2. La rândul său, sistemul monoclinic aparţine tipului cristalin primitiv (P), având o axă adiţională de simetrie elicoidală (2_1). Simbolul cristalin complet al grupei cristalografice a celulozei se scrie astfel: $C_2^2P2_1$(Figura 1.5)

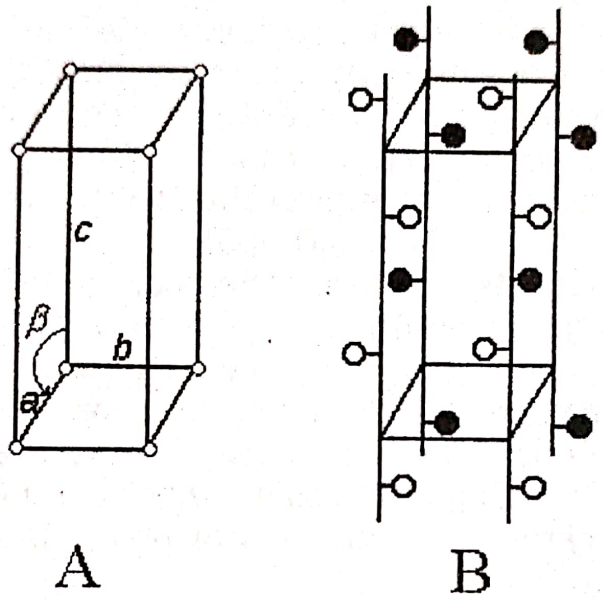


Fig.1.5. *Grupa cristalografică spaţială $C_2^2P2_1$(A); C_2^2P grupa primitivă monociclică 2_1 (B) cu axă de simetrie elicoidală*

Toate celulozele naturale prezintă un singur tip de röentgenograme proprii celulozelor native (notate convenţional celuloză I). În acelaşi timp, se constată că hidratceluloza, celuloza mercerizată şi celulozele regenerate din soluţii posedă un tip structural cristalin modificat al roentgenogramelor, pentru care se adoptă notaţia celuloză II. Simpla tratare a celulozei I cu soluţie NaOH 17,5% (mercerizare), urmată de îndepărtarea alcaliilor cu apă, determină trecerea structurii cristaline într-o modificaţie nouă (celuloză II).

Cu privire la orientarea reciprocă a lanţurilor macromoleculare în cadrul ochiului elementar cristalin

Scanned with OKEN Scanner

(figura 1.6.), se menţionează faptul că, la celuloza I, proiecţia longitudinală în planul *a-c* indică orientarea unidirecţională a tuturor catenelor: catena centrală fiind paralelă cu cele din muchii, dar deplasată faţă de ele cu jumătate de perioadă. La celuloza II, dimpotrivă, se remarcă o dispoziţie antiparalelă a aceloraşi lanţuri.

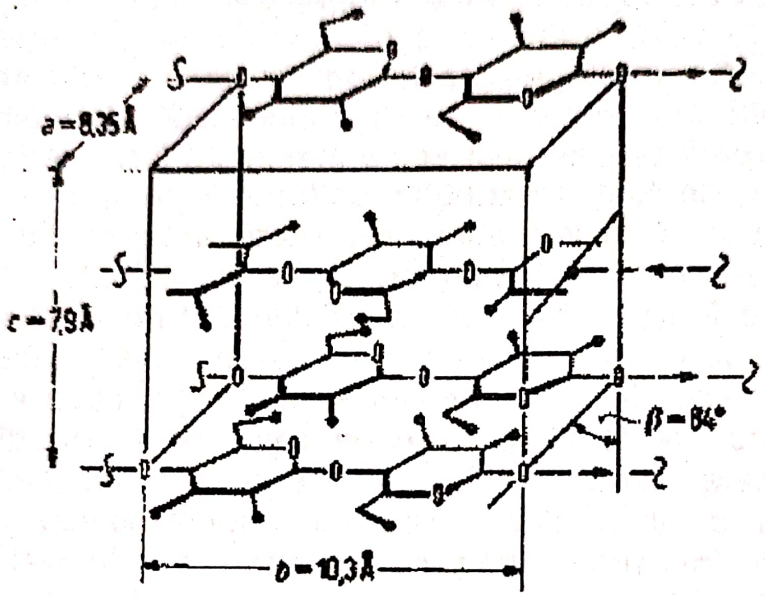


Fig.1.6. *Reprezentarea ochiului elementar cristalin la celuloza I*

Cu ajutorul diverselor tratamente, se poate realiza transformarea reciprocă a diverselor preparate polimorfe ale celulozei, conform schemei din figura 1.7.

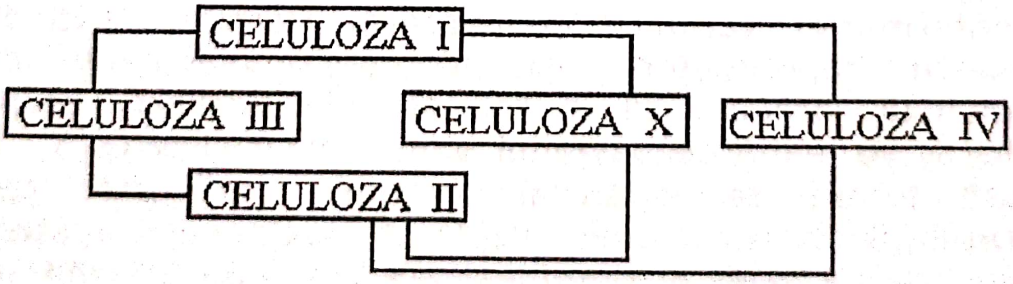


Fig.1.7. *Schema de transformare reciprocă a diverselor preparate polimorfe ale celulozei*

Celuloza III se obţine tratând celuloza I (de bumbac) cu amoniac lichefiat, după care urmează

Scanned with OKEN Scanner

eliminarea treptată a amoniacului. Celuloza IV rezultă din celuloza II, imersată în glicerină şi încălzită la 270°C în atmosferă de azot, apoi spălată cu izopropanol şi apă (notată uneori şi celuloză T). Celuloza X se obţine prin tratarea celulozei I cu acid fosforic sau clorhidric concentrat.

Structura secundară a celulozei

Conformaţia adoptată de motivele de repetiţie structurală a celulozei va fi influenţată de natura şi intensitatea interacţiunilor ce se manifestă între segmentele învecinate de lanţ, distribuite uniform în lungul catenei şi între lanţuri. Consideraţiile prezentate anterior, în special cele referitoare la capacitatea de a adopta structuri secundare înalt organizate, vor fi influenţate nu numai de caracteristicile moleculare, ci mai ales de cele stereochimice. În afara nivelului molecular, fiecare catenă moleculară va dezvolta forţe de coeziune longitudinale şi transversale, care vor favoriza tendinţele de organizare spontană a nivelurilor morfologice supramoleculare care derivă din însuşirile structurii secundare a celulozei în care predomină punţile H.

Pentru prima dată Haworth a menţionat că două din grupele alcoolice ale restului de anhidroglucoză sunt angajate în legături de hidrogen interhidroxilice intramoleculare. El evidenţiază pe exemplul zaharurilor capacitatea de formare a punţilor de hidrogen între grupele OH ale inelului glucopiranozic şi atomii de oxigen acetalic, ceea ce concură la stabilizarea conformaţiei verigilor elementare. Hermans extinde aceste reprezentări asupra macromoleculelor de celuloză, arătând că în formaţiunile fibrilare, grupa HO(3) se leagă de oxigenul punţii intraciclice O'(5). O altă formă de legătură intramoleculară este cea instalată între grupa HO(6) şi oxigenul legăturii glucozidice O(4) (oxigen extraciclic). Considerând un rest celobiozic, rezultă că trei grupe OH sunt blocate în punţi de hidrogen intramoleculare, iar alte trei grupe OH şi un oxigen semiacetalic rămân disponibile pentru formarea legăturilor de hidrogen intermoleculare, care să asigure coeziunea laterală a lanţurilor (figura 1.8).

Scanned with OKEN Scanner

Legăturile de hidrogen au ca efect o atenuare a reactivităţii chimice în raport cu grupările OH angajate şi, uneori o intensificare a reactivităţii altor grupe OH, neafectate. Odată cu multiplicarea sistemului de punţi H dintre lanţuri, coeziunea laterală reduce accesibilitatea microdomeniilor antrenate în legături, indiferent de natura lor - cristalină sau amorfă. Astfel, este pusă în evidenţă importanţa structurilor secundare ale celulozei, care participă la organizarea formaţiunilor morfologice proprii dezvoltării membranelor celulare.

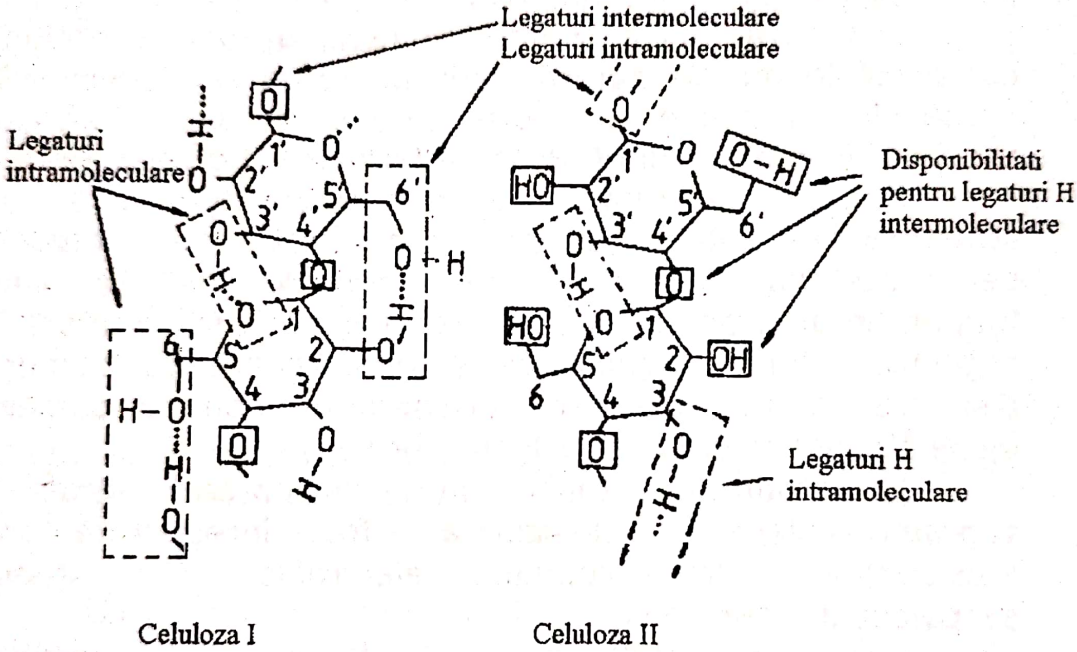


Fig.1.8. *Legăturile de hidrogen intermoleculare şi intramoleculare în cazul celor doi alomorfi (I şi II) ai celulozei*

Structura supramoleculară a celulozei

Într-o formulare restrânsă, structura supramoleculară (SSM) ia în considerare ansamblul aspectelor morfo-anatomice ale celulozei considerate pe diferite niveluri de organizare în care se include cunoaşterea structurilor interne (fine) ale diferitelor formaţiuni. Termenul de structură fină se referă la descrierea modalităţilor de dispunere mutuală a lanţurilor catenare din alcătuirea elementelor primare de structură. Aspectele morfologice se referă la

Scanned with OKEN Scanner

definirea elementelor structurale ca forme ale organizării supramoleculare.

Structura supramoleculară a polimerilor reprezintă totalitatea factorilor fizico-chimici care concură la edificarea agregatelor arhitectonice structurale începând de la elemente primare de structură şi ajungând la formaţiuni structurale superioare. Aceasta rezultă ca o consecinţă a dispoziţiei reciproce a catenelor macromoleculare, a interacţiunilor dintre macromolecule şi din interiorul acestora, a configuraţiilor, conformaţiilor şi orientării lor reciproce, a apariţiei elementelor secundare de structură şi, în fine, a asamblării macrostructurii polimerului.

Structura fină a polimerilor este, aşadar, o noţiune complexă legată de natura chimică, forma şi dimensiunile domeniilor cristaline şi amorfe care la rândul lor se pot asocia în formaţiuni subfibrilare şi fibrilare de diverse tipuri.

Dezvoltarea teoriilor şi ipotezelor cu privire la structura fină a celulozei este strâns legată de metodele de investigare folosite. Astfel, primele ipoteze sunt fundamentate pe baza difracţiei cu raze X şi se referă la noţiunile de cristalinitate şi amorficitate ca domenii distincte (teoria structurii discontinue) sau ca domenii intrepătrunse (teoriile structurii continue).

Următoarea etapă în elucidarea structurii supramoleculare a celulozei a fost înregistrată prin introducerea microscopului electronic în studiul preparatelor celulozice.

Până în 1960 s-a considerat că elementele fundamentale ale celulozei native erau microfibrilele cu un diametru în jur de 20 nm. Combinând studiile de difracţie cu raze X cu observaţiile de microscopie electronică, s-a constatat că microfibrilele sunt mult mai mici decât s-a crezut iniţial. In plus a fost pusă în evidenţă prezenţa unor elemente mult mai fine, cu un diametru aproximativ constant (egal cu 3,5 nm) şi care s-au denumit fibrile elementare, termen anticipat de altfel, încă din 1953 şi utilizat pentru elementele fibrilare plane de 7-10 nm laţime şi o grosime de 3 nm. Perfecţionarea tehnicii röentgenografice şi folosirea spectrelor de interferenţă la unghiuri mici, sau a microscopului electronic, au dus la rezultate noi, demonstrându-se structura fibrilară a celulozei şi periodicitatea longitudinală a elementelor

Scanned with OKEN Scanner

fibrilare cu o trecere discontinuă din faza cristalină în faza amorfă .

In figura 1.9 se oferă o reprezentare schematizată, în secţiune transversală, a lamelelor microfibrilare cu evidenţierea zonelor paracristaline.

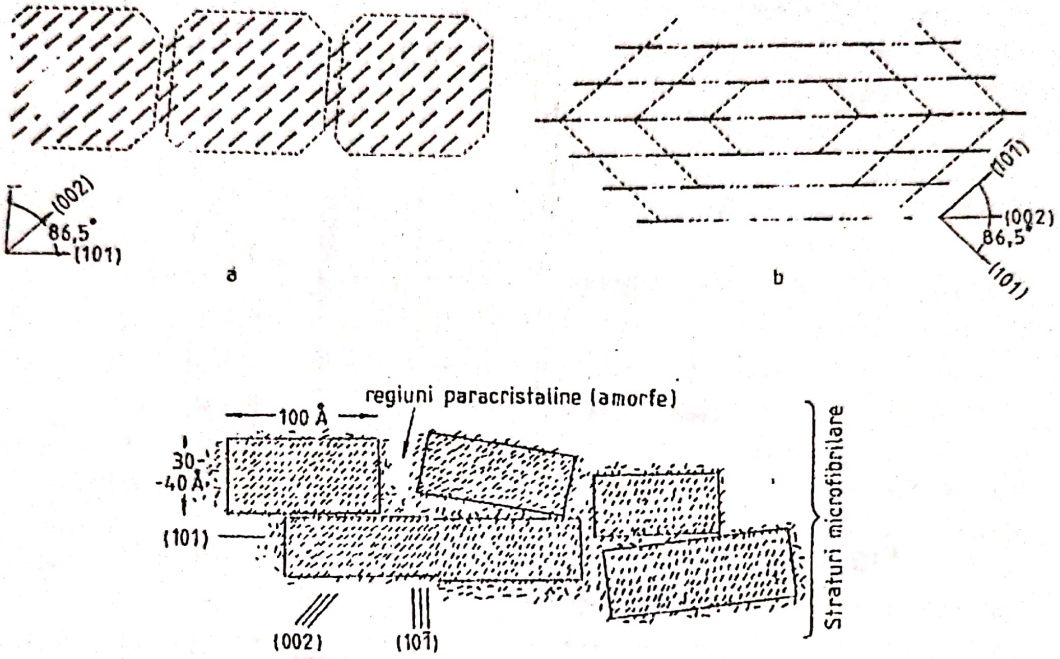


Fig.1.9. *Reprezentarea schematizata a lamelelor microfibrilare: a,b)-orientarea lamelelor; c)-secţiunea transversală a microfibrilelor*

Cowling luând în considerare modelele propuse pentru structura microfibrilelor (fig.1.10), ajunge la următoarele concluzii:

- **microfibrila**, în secţiune transversală prezintă dimensiuni de 5 x 10 nm şi **constă dintr-un miez cristalin, având o ordonare ridicată, înconjurat de un înveliş exterior paracristalin**; la bumbac mantaua conţine în principal celuloză, pe când în fibrele celulozice din lemn în manta se găsesc hemiceluloze şi lignină (fig.1.11);
- lanţurile sunt mai puţin ordonate în anumite regiuni de-a lungul microfibrilei (zonele paracristaline);
- lanţurile macromoleculare se pot organiza în reţele ce formeaza panglici elicoidale (răsucite);

Asemănător tuturor polimerilor liniari hidrofili, macromoleculele de celuloză sunt grupate într-o **fibrilă**

Scanned with OKEN Scanner

elementară sau **protofibrilă**, în care lanţurile sunt strâns asociate prin intermediul legăturilor H. Un număr de fibrile elementare se asociază în fascicule lungi, denumite microfibrile.

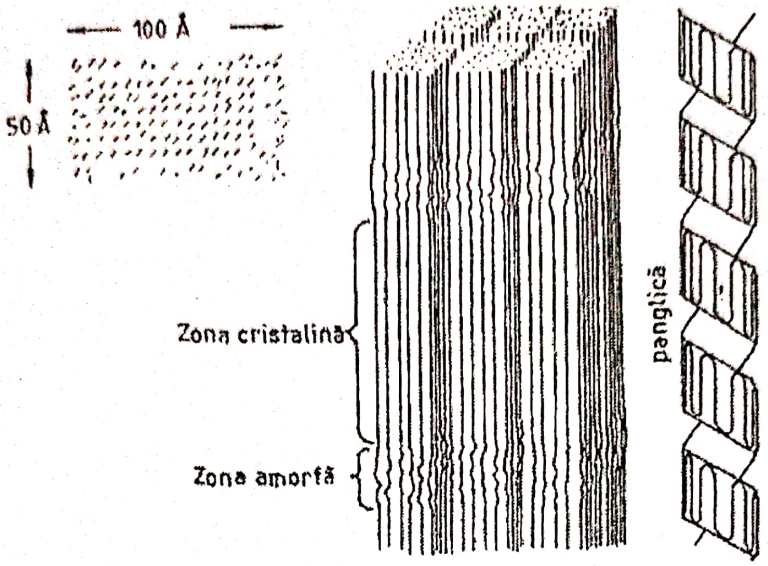


Fig.1.10. *Evidentierea zonelor cristaline şi amorfe din microfibrilele celulozice*

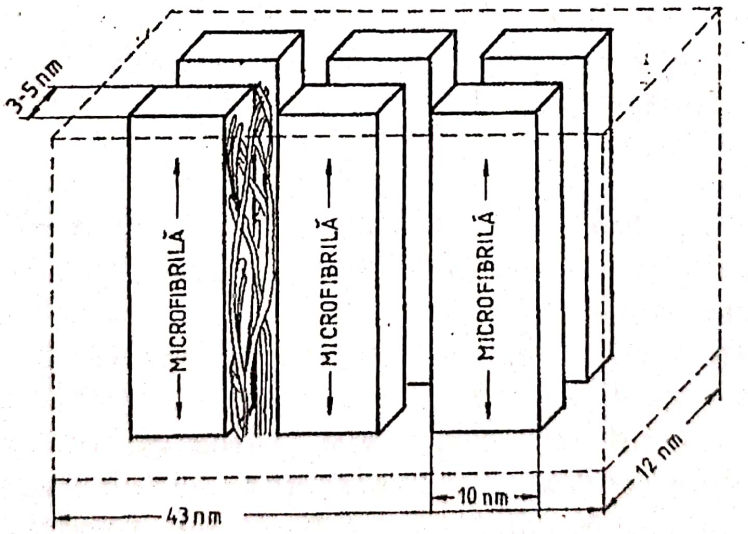


Fig.1.11. *Aranjarea microfibrilelor în elemente structurale*

Dimensiunile fibrilei elementare variază de la 3,5 nm (diametru), la 1,5–3,0 nm în cazul fibrilelor celulozei din alge. Aceste diferenţe constituie indici cu privire la neuniformitatea dimensională a fibrilelor elementare,

Scanned with OKEN Scanner

probabil legată de originea preparatului celulozic şi de tratamentul la care a fost supusă proba.

Fibrile relativ uniforme, de aceeaşi lăţime, s-au detectat în celuloza sulfat din răşinoase. In plus, prin tratamente speciale, s-a reuşit separarea unor subunităţi fibrilare, iar prin dezintegrarea intensă intr-un omogenizator s-a ajuns până la fibrile cu diametru molecular. Comparând diametrul fibrilelor din holocelulloză şi α-celuloză obţinute din lemnul de molid, s-a evidenţiat faptul că, componenţii matriciali (poliozele, lignina reziduală) tind să menţină dimensiunile fibrilare iniţiale.

Astfel, s-au găsit valori apropiate pentru diametrul fibrilelor din holocelulloză ~ 2,5 nm şi o distribuţie mai largă în cazul fibrilelor separate din α-celuloză (1,2 - 4,8 nm).

Studii recente efectuate pe celuloze din lemn şi alga *Valonia* au indicat faptul că microfibrilele prezintă o anumită distribuţie a dimensiunilor ce depinde de sursa de celuloză, de pretratamentul şi de gradul de delignificare (Tabelul 1.3).

In concluzie, celuloza în interiorul peretelui celular este organizată în fibrile, unităţi structurale cu diametrul de 2-4 nm. Aceste unităţi se pot asocia în sisteme superioare cu diametrul de 10-30 nm (microfibrile). Totodată, unităţile fibrilare se pot desface longitudinal în elemente subfibrilare şi lanţuri izolate, prin tratamente chimice şi mecanice.

Tabelul 1.3. *Diametrul microfibrilelor de diverse provenienţe*

Preparatul celulozic	Metoda de investigaţie	
	Microscopie electronică (nm)	Raze X (nm)
Celuloză de bumbac	2,2	4,0
Celuloză bacterială	5,3	5,5
Celuloza din lemn	2,02	2,5

În natură, pachetele de lanţuri celulozice aranjate ordonat formează microfibrile insolubile, care sunt stabilizate prin legături de hidrogen intermoleculare. Microfibrilele, care includ lanţuri de celuloză, pot forma regiuni cristaline înalt ordonate, în care lanţurile vecine sunt decalate pentru a asigura o densitate maximă a legăturilor de hidrogen, dar pot fi

Scanned with OKEN Scanner

aranjate şi în regiuni amorfe cu grad mic de ordonare. Limitele dimensiunilor laterale ale microfibrilelor sunt cuprinse între 3-4 nm - în plantele superioare şi 20 nm -în alga *Valonia macrophysa*. Deşi fiecare lanţ celulozic poate fi mai lung de 1000 de unităţi, el poate începe şi se poate sfârşi în diferite locuri din aceeaşi microfibrilă. Această structură poate fi asemănată cu un fir de aţă de bumbac, compus din mai multe fibre individuale de bumbac, fiecare cu lungime de câţiva centimetri. Gradul de cristalinitate, gradul de polimerizare şi lăţimea microfibrilelor de celuloză depind de sursa, vârsta şi istoria lor, iar cristalinitatea poate varia de la 0% pentru amorf - celuloza umflată în mediu acid, până la 100% pentru celuloza izolată din *Valonia macrophysa*.

Celuloza din bumbac are o cristalinitate de aproximativ 70%, pe când gradul de cristalinitate al celulozelor comerciale variază între 30 şi 70%.

1.1.2. Structura hemicelulozelor

Polizaharidele necelulozice majore din peretele primar al gimnospermelor şi peretele secundar al tuturor angiospermelor au fost denumite generic hemiceluloze. S-a încercat să se definească compoziţia chimică a polizaharidelor pe baza structurii lor şi nu în funcţie de metoda de izolare, sau capacităţii de hidroliză (de ex. solubilizarea cu alcalii sau hidroliza cu acizi diluaţi).

Hemicelulozele din plantele lemnoase conţin o varietate diferită de resturi de hidraţi de carbon, cele mai des întâlnite fiind D-manoza, D-glucoza, D-galactoza, L-arabinoza, acidul D-galacturonic, acidul - D- glucuronic şi acidul 4-O-metil-D- glucuronic. Din contră, hemicelulozele din graminee sunt asociate cu mai puţine tipuri de zaharuri, mai ales D-glucoza, D-galactoza şi L-arabinoza, dar şi varietatea şi abundenţa legăturilor sunt mari.

Heteroxilanii cuprind o familie de heteropolizahariде, având drept unitate de bază restul de D-xiloză, legat β(1→4). Xilanii β(1→4) sunt adesea prezentaţi ca fiind diversificaţi atât compoziţional, cât

Scanned with OKEN Scanner

şi structural, în funcţie de sursă şi de metoda de extracţie. Cele mai des întâlnite tipuri de substituenţi din hemiceluloze de diferite origini sunt prezentate în tabelul 1.4.

În general, în lemnul de foioase predomină predomină hemicelulozele de tip O-acetil-(4-O-metilglucurono)-xilan. Această structură este liniară şi este formată, în medie, din 200 resturi D-xilopiranoză legate β(1→4) cu substituenţi de acid 4-O-metil-α-D-glucuronic în poziţia C_2, la aproximativ 10% din resturile de xiloză. Deşi puţin numeroşi, au fost izolaţi şi homopolimeri liniari de xilan, inclusiv cei din tulpini de tutun, coajă de sămânţă de guar şi esparto. Cel mai bine caracterizat este xilanul din *esparto*, care, având o structură relativ simplă, serveşte drept model pentru studii fizice şi chimice. Substituenţii acetil sunt prezenţi la C_2 şi/sau C_3 până la aproximativ 70% din resturile de xiloză din hemicelulozele din lemn de foioase. Distribuţia substituenţilor acetil şi a resturilor de acid O-metilglucuronic, de-a lungul macromoleculei de xilan nu este neapărat regulată. Analiza unor probe de heteroxilan extras menajat din *Mimosa scabrella*, evidenţiază un conţinut de xiloză, acid 4-O-metilglucuronic şi grupe O-acetil într-un raport molar de 60:7:33, sugerând o distribuţie neuniformă, cu gruparea a până la şase resturi consecutive de xiloză modificată prin substituire, atât cu grupe acetil, cât şi cu grupe de acid O-metilglucuronic, în timp ce cinci resturi consecutive de xiloză sunt substituite doar cu grupe O-acetil. Au fost, de asemenea, observate cantităţi reduse de ramnoză şi acid galacturonic, în lanţurile diferiţilor heteroxilani din lemnul de foioase.

Peretele secundar al celulelor din lemnul de foioase conţine într-o proporţie redusă (3-5%) şi glucomanani, o familie de polizaharide cu structură liniară, formată din resturi de β-D-manopiranoză şi β-D-glucopiranoză, aranjate întâmplător şi legate β(1→4) (figura 1.12). Raportul glucoză/manoză este în jur de 1:2, iar gradul de polimerizare de la 100 până la câteva mii. La glucomananii din lemn de foioase se observă o slabă substituţie cu grupe acetil sau cu alte resturi de hidraţi de carbon.

Scanned with OKEN Scanner

O largă varietate de heteroxilani se găseşte în diferite specii de plante şi diferite celule dar, în general, aceştia diferă de cei din lemn prin conţinutul redus de acizi uronici, în timp ce resturile de L-arabinofuranozil sunt prezente în cantităţi mari şi legate stabil.

Tabelul 1.4. *Natura substituenţilor lanţurilor hemicelulozice*

Substituent	Tipul de legătură cu lanţul de xiloză	Sursa
Unităţi terminale singulare		
acid α-D-Glucuronic	1→2	Angiosperme
acid α-4-O-Metil-D-Glucuronic	1→3	Gimnosperme
α-L-Arabinofuranoză		Gimnosperme
Oligozaharide complexe		
β-D-Xil*p*-(1→2)-α-L-Ara*f*	1→3	Boabe de
β-D-Gal*p*-(1→5)-α-L-Ara*f*	1→3	porumb
β-D-Gal*p*-(1→4)-D-Xil*p*-		Bambus
(1→2)- α-L-Ara*f*	1→3	
4-Me-α-D-Gal*p*A-(1→4)-D-		Bambus
Xil*p*-(1→4)- D-Gal*p*	1→3	
Lanţuri de Arabinoză		Bambus
Oligo-(1→2)-L-	1→3	
Arabinofuranoză	1→3	
Oligo-(1→3)-L-	1→3	Boabe de grâu
Arabinofuranoză	1→3	Boabe de grâu
Oligo-(1→5)-L-		Boabe de grâu
Arabinofuranoză	→2, →3,	Boabe de grâu
Oligo-(1→2,3)-L-	→2,3	
Arabinofuranoză	L-Arabino-	Angiosperme
Substituenţi nezaharidici	furanoză	Angiosperme
Acid acetic	(→5)-L-	Monocotiledo-
	Arabino-	nate
Acid ferulic	furanoză	

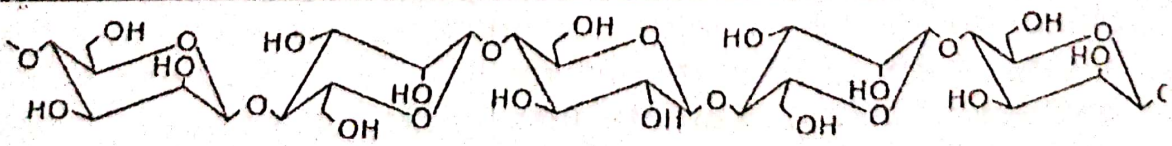


Fig.1.12. *Structura generală a glucomananului din lemnul de foioase*

Deşi lanţul liniar de bază din majoritatea hemicelulozelor din lemnul de conifere este format din

Scanned with OKEN Scanner

resturi D-xilopiranoză legate β (1→4), compoziţia şi tipul diferiţilor substituenţi sunt complet diferite de cele ale celorlalţi heteroxilani.

O altă clasă majoră de polimeri ce pot fi găsiţi în hemicelulozele din peretele celular al lemnului de conifere este formată din pectine, un grup de oligozaharide şi polizaharide complexe, acide şi neutre. Arabinogalactanul tip II care reprezintă pectina predominantă în lemnul de conifere, este format din D-galactopiranoză legată β(1→3), fiecare rest fiind substituit la C_6. Substituenţii pot fi următorii: două resturi de arabinopiranoză legate β(1→6); o trizaharidă alcătuită din 3-O-β-L-arabinozil-α-L-arabinofuranozil-3-β-D-galactopiranoză, sau cu un singur rest reprezentat de α-L-arabinofuranoză, β-D-galactopiranoză sau acid β-D-glucuronic (figura 1.13).

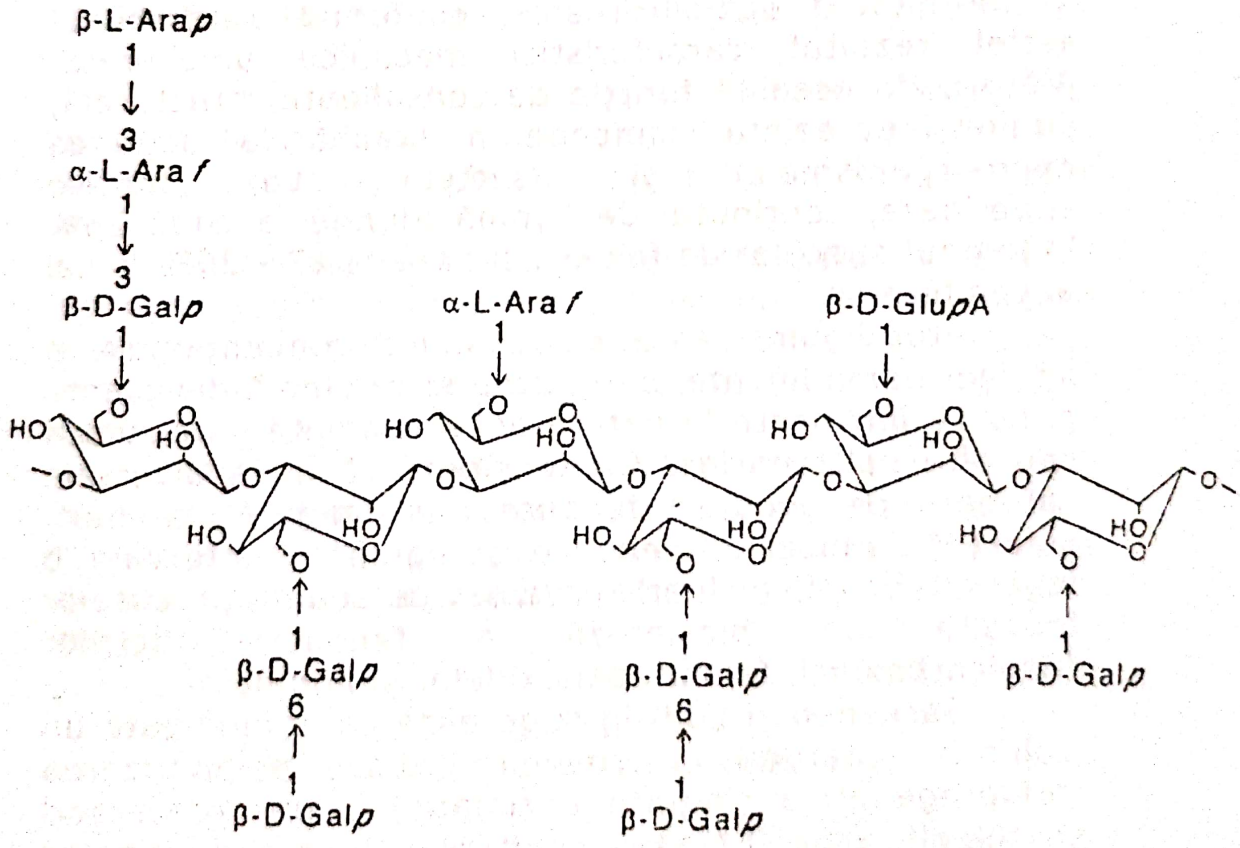


Fig.1.13. *Structura arabinogalactanului predominant în lemnul de răşinoase*

În concluzie, glucomananii constitue fracţiunea predominantă a hemicelulozelor din lemnul coniferelor

Scanned with OKEN Scanner

(adesea asociată cu unităţi de galactoză sub forma galactoglucomananului). Glucuronoxilanii reprezintă hemicelulozele principale din lemnul foioaselor, dar şi constituentul hemicelulozelor din speciile de conifere (asociat cu arabinanul sub forma arabinoglucurono-xilanilor). Grupele acetil sunt legate mai ales de glucuronoxilanii din lemnul foioaselor şi de glucomananii celui de conifere. Speciile de conifere şi arborii tropicali conţin mai puţine hemiceluloze

1.1.3. Structura ligninei

Lignina reprezintă componentul aromatic principal al ţesuturilor vegetale. Aproape un sfert din masa lemnului uscat constă din lignină depozitată în pereţii celulari şi în spaţiile intercelulare. De aceea, se spune că acest component incrustează, de fapt, planta în intimitatea structurii sale, conferind ansamblului astfel rezultat caracteristici mecanice ameliorate. Alături, de această funcţie de consolidare structurală, lignina reprezintă componenta stabilă la acţiunea microorganismelor şi insectelor. La plantele superioare, conţinutul de lignină ajunge la circa 25% în lemnul speciilor de foioase şi până la 27 - 29% în cel al coniferelor.

Protolignina este o denumire convenţională a ligninei nemodificate, sub forma ei originală din plante şi nu se întâlneşte în natură decât asociată cu celuloza sau alte polizaharide. Se consideră că între diversele categorii de produse fenolice din plante - taninuri, coloranţi, glucozide fenolice şi lignine - intervine o legătură benefică, foarte strânsă, pe seama proceselor înrudite de biosinteză a fenolilor, acizilor fenolcarboxilici, fenilpropanoxidelor şi ligninelor.

Sarkanen şi Ludwig sugerează că lignina este un polimer natural, provenit din polimerizarea dehidrogenativă (iniţiată enzimatic) a trei precursori principali: alcoolii trans - coniferilic (I), trans - sinapic (II) şi trans - p - cumaric(III) (figura 1.14).

Scanned with OKEN Scanner

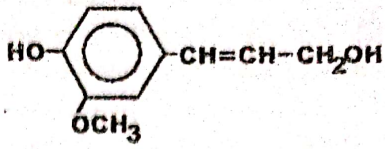
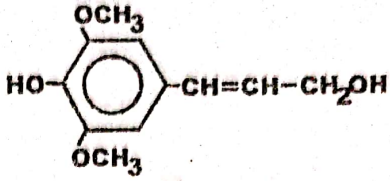
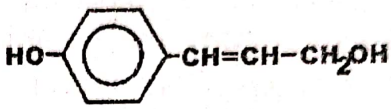
Alcool trans-coniferilic	 I
Alcool trans-sinapic	 II
Alcool trans-p-cumaric	 III

Fig.1.14. *Principalii precursori în biosinteza ligninei*

În figura 1.15, se prezinta un model structural pentru lignina de molid, considerat reprezentativ pentru tipurile de legături ce se stabilesc între unitaţile structurale.

Din numeroasele cercetări efectuate, a rezultat că lignina are o structură extrem de complexă, care este diferită în funcţie de specie, elementul anatomo-morfologic, zona geografică, condiţiile pedoclimatice, condiţiile de separare etc.

Deşi nu se poate încă vorbi despre o formulă structurală certă a ligninei, totuşi, pe baza datelor furnizate de reacţiile ei chimice, au fost propuse diverse formule de structură, mai mult sau mai puţin complicate.

1.2. Structura membranei celulare

Comportarea fizică, mecanică şi chimică a complexului vegetal lemnos poate fi apreciată numai dacă se ia în considerare organizarea sa fizică şi morfologică, începând de la nivelul constituenţilor săi chimici. Fiecare dintre aceştia, celuloza, hemicelulozele, lignina şi

Scanned with OKEN Scanner

extractibilele influenţează în măsură foarte mare proprietăţile caracteristice ale lemnului. De aceea, se spune că, lemnul este un material polimer vegetal compozit, la a cărui organizare structurală participă celuloza-drept element de armare şi complexul ligno-poliozic, care constituie suportul material al matricei amorfe.

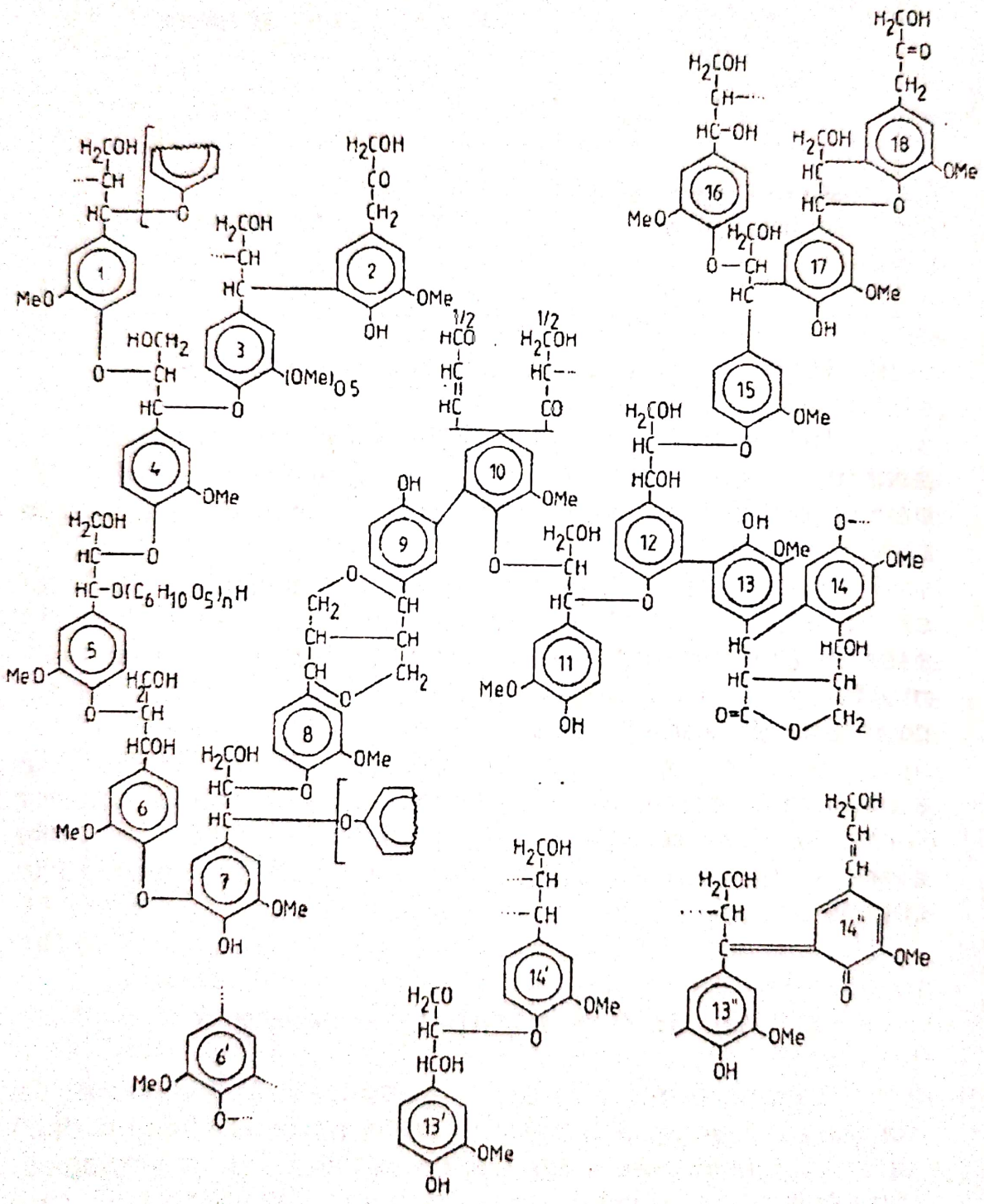


Fig.1.15. *Modelul structural al ligninei, după Freudenberg (1965)*

Scanned with OKEN Scanner

La nivel elementar, interacţiunile dintre constituenţii lemnului se manifestă în profunzimea peretelui celular, cu rol de consolidare a substanţei lemnoase şi care se reflectă în organizarea morfologică a matricei amorfe.

De aceea, compoziţia chimică şi proprietăţile mecanice ale lemnului vor fi determinate direct de cota de participare a celulozei, de gradul de orientare a armăturii microfibrilare celulozice şi de raportul lignină/hemiceluloze din matricea amorfă.

Luând în considerare evoluţia naturală a lemnului, a cărei structură s-a modificat permanent printr-un proces foarte îndelungat de selecţie şi adaptare, rezultă că lemnul şi în general plantele superioare se constituie în sisteme polimere reticulate multicomponente.

Studiile de microscopie electronică au demonstrat prezenţa mai multor straturi în constituirea celulelor lemnoase. La rândul lor, fiecare din componentele structurale ale membranelor celulare, este alcătuită din mai multe subformaţiuni (lamele, pături) care se diferenţiază între ele prin numărul lor şi orientarea elicelor microfibrilare .

Schema simplificată a organizării peretelui celular la traheidele răşinoaselor şi la fibrele foioaselor este redată în fig. 1.16.

Peretele primar P, care prezintă o grosime de numai 0,1-0,2 μm, conţine o reţea de microfibrile orientate haotic sau cu o ordonare slabă, inclusă într-o matrice formată din substanţe pectice şi poliozice, (îndeosebi glucomanan la răşinoase), alături de cantităţi mici de lignină.

Acest înveliş prezintă o structură reticulată; fibrilele de pe faţa interioară sunt orientate paralel cu elementele stratului următor. Elementele de pe faţa exterioară continuă parţial şi în lamela mediană, dar prin uscarea fibrelor, acestea "se presează" pe peretele primar.

Peretele secundar reprezintă partea cea mai mare din masa fibrei şi este format din două substraturi - S1 şi S2 - care diferă între ele ca structură şi dimensiuni. Stratul S1 are grosimea de 0,1-0,5 μm şi constă din fibrile care sunt dispuse după două spirale încrucişate (cu orientare în S sau Z) alcătuind două sau mai multe pături (fig. 1.17).

Scanned with OKEN Scanner

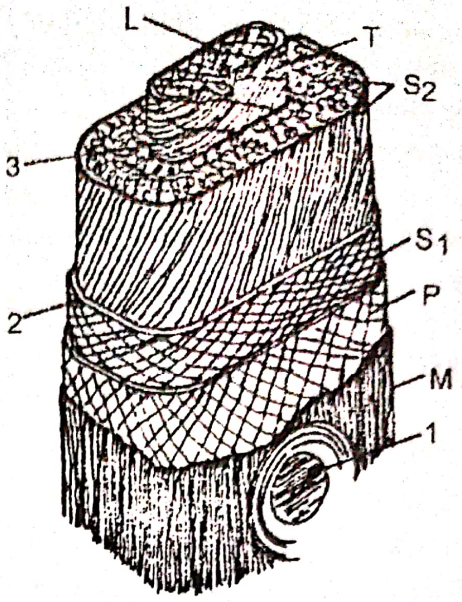


Fig. 1.16. *Structura schematică a membranei celulare: M - lamela mediană; P - peretele pimar; S_1, S_2 - straturile peretelui secundar; T - peretele terţiar; L - lumenul, 1 - por; 2, 3 - pelicule interstraturi;*

Lamelele constituente sunt dispuse înclinat sub un unghi mediu de 50-70° faţă de axa fibrei. Gradul mare de ordonare din stratul menţionat îi conferă acestuia o stabilitate mare la acţiunea agenţilor chimici.

Stratul S1 este strâns legat de peretele primar P. Intre straturile S1 şi S2, la traheidele coniferelor se intercalează uneori lamele cu structură intermediară.

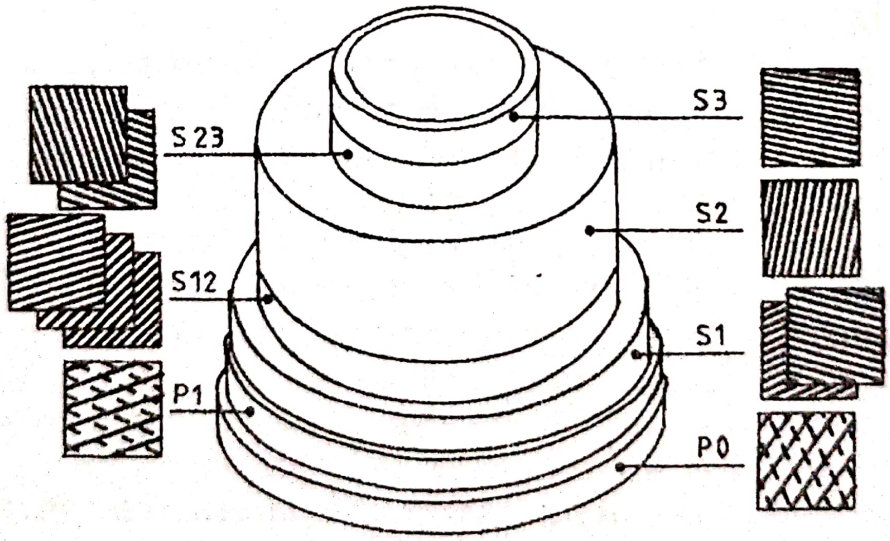


Fig.1.17. *Diagrama organizării membranei celulare stratificate*

Stratul S2 constitue masa fundamentală a fibrei şi are grosimea de 1,0-5,0 μm. Legătura stratului S1 cu stratul S2 este mai slabă decât cea dintre S1 şi peretele

Scanned with OKEN Scanner

primar P. Aceasta situaţie este determinată de diferenţele între orientările fibrilelor în zonele limitrofe S1 şi S2 şi posibil, de gradul de cristalinitate a celulozei.

La fibrele lemnului timpuriu, stratul S2 are grosimea mai mare (tabelul 1.5), ceea ce provoacă apariţia unor goluri între cristalitele de celuloză dar, şi în zonele amorfe în care se plasează hemicelulozele şi cantităţi mici de lignină.

Este posibil ca între straturile S1 şi S2 să se interpună un strat subţire de polioze, care împreună cu înfăşurarea diferenţiată a fibrilelor în pereţii S1 şi S2, să condiţioneze capacitatea scăzută de coeziune intre aceste straturi.

Microfibrilele stratului S2 sunt grupate în mai multe lamele, care se infăşoară elicoidal în Z (spirala cu orientare spre dreapta) cu inclinare mică (10 - 30°), care se măreşte puţin de la periferie către centrul fibrei.

Peretele terţiar S3 (T) este foarte subţire (0,2 μm). Din punct de vedere chimic şi structural se aseamănă cu stratul S1, dar elementele stratului terţiar T sunt mai puţin ordonate şi formează o structură aproape reticulară.

Tabelul 1.5. *Dimensiunile şi organizarea membranelor celulare la Picea abies*

Membrana (Stratul)	Grosimea (μm)	Volum (%)	Grosimea (μm)	Volum (%)
	Lemn de primăvară		Lemn de toamnă	
(P + LM) / 2	0,09	4,3	0,09	2,1
S1	0,26	12,4	0,38	8,8
S2	1,66	79,0	3,69	85,8
S3 (T)	0,09	4,3	0,14	3,3
Total	2,1	100	4,3	100

Datorită faptului că structura peretelui celular este rezultatul organizării supramoleculare a componenţilor chimici ai lemnului, distribuţia lor în membrana celulară va fi influenţată tocmai de acest aranjament (tabelul 1.6 şi fig. 1.18).

Distribuţia componenţilor chimici în straturile peretelui celular a fost studiată prin microspectrofotometrie, în cazul ligninei şi hidraţilor de carbon şi prin analiza fracţiunilor de xilem obţinute prin microdisecţie.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.6. *Constituenţii chimici ai lemnului şi rolul lor în structură*

Componentul chimic	Proporţia (%)	Natura polimerului	GP	Unitatea de repetiţie	Rolul
CELULOZA	45 - 50	cristalin lanţuri liniare	5000 - 10000	β - D - gluco - piranoza	component structural
HEMICELU-LOZELE	20 - 25	amorf lanţuri ramificate	150 - 200	resturi de zaharuri	component matriceal
LIGNINA	20 - 30	amorf ; reţea tridimensi-onală	100 - 1000	fenil - propanică	component matriceal
EXTRAC-TIBILE	0 -10	lanţuri polimere	-	polifenoli	încrustare

Lamela mijlocie nu are o structură bine definită, compuşii săi pectici aflându-se în stare coloidală. Peretele primar este format din lanţuri macromoleculare celulozice care se grupează în micele (de 8 nm în diametru); la rândul lor cordoanele micelare se asociază în microfibrile de 10 - 20 nm în diametru, vizibile numai la microscopul electronic.

Toate aceste microfibrile sunt cimentate între ele de substanţe pectice. Fiecare pătură celulozică a peretelui secundar este formată dintr-un fascicul de fibrile dispuse paralel cu suprafaţa celulei. Fiecare fibrilă cuprinde ea însăşi un ansamblu de microfibrile, din care fiecare este constituită dintr-un fascicul de lanţuri celulozice grupate în micele. Aşadar, fibrilele de celuloză formează o reţea compactă, încastrată în matricea amorfă formată din compuşi pectici, hemiceluloze ş.a. În spaţiile microcapilare pot pătrunde, în cazul modificărilor secundare, molecule de lignină, cutină, suberină etc.

Cunoaşterea structurii anatomo-morfologice a ţesuturilor vegetale precum şi a naturii legăturilor dintre componenţii chimici, prezintă un interes deosebit pentru stabilirea posibilităţilor de prelucrare a acestora, în vederea obţinerii unor celuloze cu caracteristici fizico-chimice corespunzătoare, cât şi pentru prelucrarea subproduselor rezultate din procesul de fabricare a celulozei, sau pentru valorificarea complexă a materialelor vegetale.

Scanned with OKEN Scanner

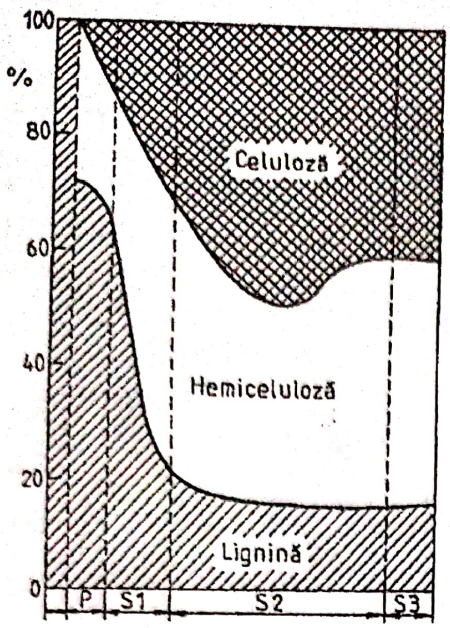


Fig. 1.18. *Distribuţia componenţilor chimici în peretele celular*

Structura membranei celulare la lemnul de reacţie

Lemnul de reacţie constituie ţesuturile lemnoase dezvoltate în sectoarele dispuse în tulpinile înclinate sau în ramurile speciilor de răşinoase şi foioase, aflate sub influenţa greutăţii lor proprii, şi care diferă sensibil în structură şi proprietăţi de lemnul cu creştere normală, ca urmare a contraacţiunii opuse de organismul vegetal în dezvoltare în raport cu câmpul de forţe mecanice (gravitaţionale). În aceste zone dezvoltarea inelelor anuale are loc excentric, iar secţiunea transversală ia forma unei elipse. Lemnul de reacţie se formează la abateri neînsemnate ale trunchiului de la poziţia sa riguros verticală (începând cu 2^{o}). La lemnul de conifere aceste zone constituie *lemnul de compresie*. O situaţie similară se urmăreşte în ramuri pentru echilibrarea eforturilor mecanice de susţinere a acestora.

La lemnul de compresie, stratul S3 lipseşte total, stratul S1 este mai îngroşat, iar stratul S2 are o serie de discontinuităţi dispuse radial în mod regulat. Structura crează impresia unui şir de cordoane fibrilare înfăşurate spiralat, care se reunesc la marginea interioară a stratului S1. Stratul intermediar dintre S1 şi S2 se lignifică puternic

Deosebiri apar şi la lemnul de tensiune, la care structura membranei secundare diferă de cea normală prin

Scanned with OKEN Scanner

prezenţa unui strat conjunctiv sau gelatinos S4. Acesta poate coexista cu celelalte trei straturi menţionate sau poate substitui stratul S_3 sau straturile S2 + S3 (fig.1.19).

Stratul conjunctiv este alcătuit din microfibrile orientate paralel cu axa celulei şi în toate cazurile el este învecinat cu lumenul.

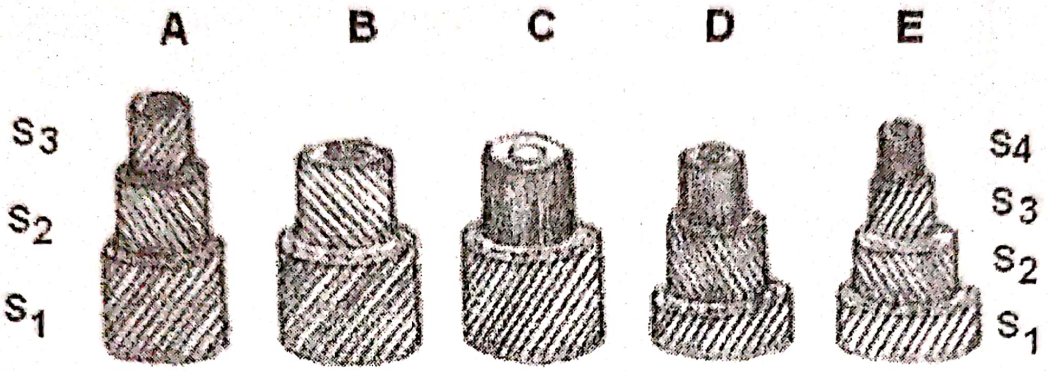


Fig.1.19. *Peretele celular la lemnul normal (A) şi la lemnul de reacţie: de compresie (B) şi de tensiune (C, D, E)*

Lemnul de tensiune se dezvoltă la partea superioară a ramurilor sau a tulpinilor în cauză, dar se localizează şi în partea lor inferioară şi chiar în tulpinele drepte.

Odată cu modificările suferite de structura membranei celulare şi compoziţia chimică diferă la lemnul de reacţie în raport cu cel normal. Astfel, la lemnul de compresie se înregistrează o creştere a conţinutului de lignină în proporţii însemnate; în mod corespunzător această lignificare intensă este însoţită de o scădere sensibilă a conţinutului de celuloză. În lemnul de tensiune însă, datorită apariţiei unui strat suplimentar gelatinos, creşte conţinutul în celuloză, fenomen asociat cu o micşorare a conţinutului de lignină.

În toate cazurile – atât la conifere, cât şi la foioase – lemnul de reacţie îşi reduce în măsură esenţială procentul de pentozane, fapt confirmat şi de variaţiile înregistrate în categoria substanţelor extractibile (NaOH 1 %).

Modificările secundare ale membranei celulare

În timpul diferenţierii sau a specializării celulelor la îndeplinirea anumitor funcţii, membrana celulozo-pectică suferă diferite modificări chimice secundare:

- **cerificarea** care reprezintă acoperirea peretelui extern al celulelor epidermice cu un strat de ceară, produsă de protoplast şi exsudată la exterior. Se întâlneşte în epiderma unor fructe, frunze sau tulpini;
- **cutinizarea**, reprezintă acoperirea şi impregnarea peretelui extern al celulelor epidermice cu o substanţă grasă numită cutină, produsă de protoplast şi exsudată la exterior. Pătura cutinizată din peretele celular se numeşte cuticulă şi este impermeabilă pentru apă şi gaze ;
- **suberificarea**, reprezintă impregnarea tuturor pereţilor celulari de la anumite ţesuturi cu o substanţă grasă, numită suberină;
- **mineralizarea**, care se referă la încrustarea membranei cu substanţe minerale, dintre care cele mai frecvente sunt dioxidul de siliciu şi carbonatul de calciu;
- **gelificarea**, care reprezintă hipersecreţia de substanţe peptice de către protoplast şi depunerea lor în membrană. Astfel de membrane se umplu cu apă şi se transformă în gume sau mucilagii;
- **lichefierea**, se referă la dizolvarea şi dispariţia fără urmă a membranei celulare la trahee şi la o serie de vase;
- **lignificarea**, este una dintre cele mai importante modificări secundare ale membranei celulozice de la plantele superioare, lipsind la cele inferioare. Ea constă în impregnarea compuşilor celulozo-pectici cu lignină. Lignificarea începe în lamela mediană, se continuă în membrana primară şi apoi în cea secundară. Lignificarea afectează peretele vaselor de lemn al celulelor de sclerenchim şi de parenchim lemnos. Lignificarea se poate produce în toată grosimea membranei sau poate fi numai parţială.

În membrana primară predomină lignina în raport cu celuloza, iar în cea secundară predomină compuşii celulozo-pectici şi hemicelulozele. În peretele terţiar, când acesta se distinge, lignina lipseşte. Proporţia de lignină diferă chiar şi la grupele mari de plante: gimnospermele conţin 26-29 % lignină şi 53-54 % celuloză, iar angiospermele conţin 19-26 % lignină şi 43-45 % celuloză.

Prin lignificare membrana devine dură, mai puţin elastică şi casantă. Membranele lignificate dau reacţii specifice, colorându-se în roşu violet cu fluoroglucină în prezenţa acidului clorhidric şi în galben cu sulfat de anilină.

Scanned with OKEN Scanner

Lignina este un compus foarte greu solubil, dizolvându-se în condiţii speciale într-o serie de solvenţi organici: alcool etilic, fenol, dioxan.

1.3. Morfologia tulpinii plantelor

Tulpina este un organ axial, cu simetrie radială, cu geotropism negativ, crescând de regulă vertical, adaptat la îndeplinirea a două funcţii principale: susţinerea coronamentului şi conducerea sevei brute în sens ascendent şi a celei elaborate în sens descendent. În unele cazuri tulpina împreună cu frunzişul servesc pentru asimilaţia clorofiliană, pentru depozitarea substanţelor de rezervă sau pentru înmulţirea vegetativă.

Tulpina, în general, este articulată, adică formată din *internoduri* şi *noduri* la care se prind frunzele şi se caracterizează prin prezenţa mugurilor (fig.1.20). Mugurii se clasifică după poziţie (terminali, laterali, dorminzi etc.) şi după natura organelor la care vor da naştere (florali, micşti etc.).

Ramificarea tulpinii poate fi foarte diferită. Astfel ramurile plantelor lemnoase pot fi: scurte sau microblaste şi lungi sau macroplaste (la majoritatea arborilor).

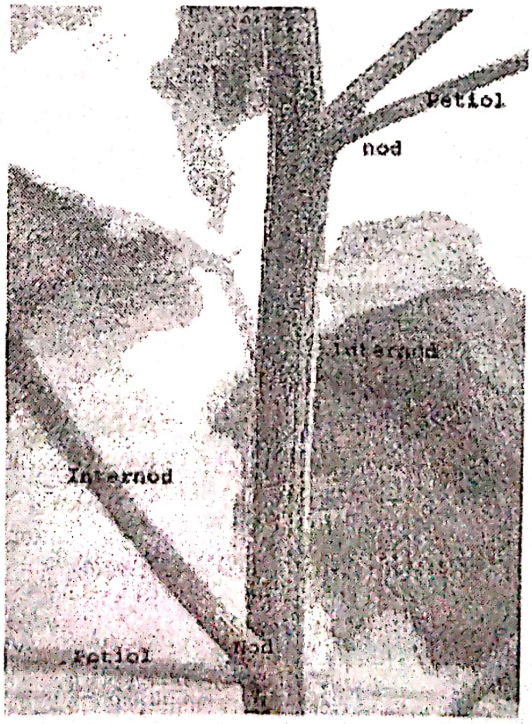


Fig.1.20. *Schematizarea tulpinii*

Scanned with OKEN Scanner

1.3.1. Structura primară a tulpinii

Structura primară a tulpinii rezultă în urma activităţii meristemelor primare din vârful vegetativ al tulpinii. În cazul general, într-o secţiune trasversală printr-o tulpină tânără se deosebesc trei zone anatomice concentrice: epiderma, scoarţa şi cilindrul central (fig.1.21).

Epiderma este unistratificată, celulele având pereţii externi mai îngroşaţi şi uneori cerificaţi, cutinizaţi sau mineralizaţi. Printre celulele obişnuite se găsesc peri protectori sau secretori şi stomate.

Scoarţa este mai subţire decât cilindrul central, dar pluristratificată, celulele având adesea pereţi subţiri şi celulozici, conţinând cloroplaste. Uneori, scoarţa este diferenţiată în ţesuturi mecanice şi secretoare şi poate conţine grăuncioare de amidon sau cristale minerale mai ales la plantele lemnoase.

Cilindrul central este zona anatomică cea mai dezvoltată a tulpini. În cilindrul central se găseşte ţesutul conductor, organizat sub formă de fascicul libero-lemnos, cu liberul spre exterior, format din tuburi ciuruite, celule anexe şi parenchim liberian şi lemnul spre interior, format din vase de protoxilem spre măduvă, vase de metaxilem spre liber şi parenchim lemnos.

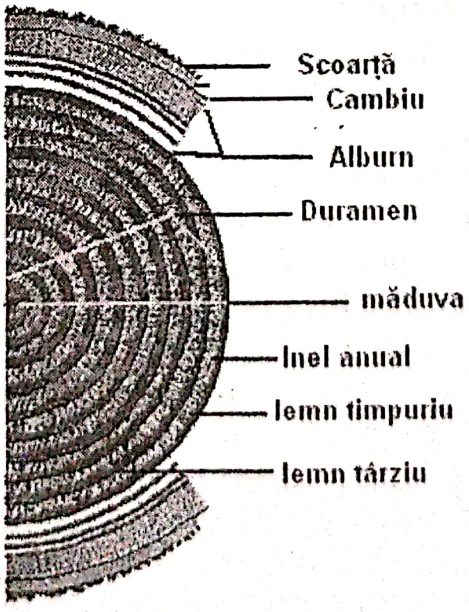


Fig.1.21. *Secţiune transversală printr-un trunchi de arbore*

Scanned with OKEN Scanner

La majoritatea plantelor gimnosperme şi dicotiledonate, fasciculele sunt de tip colateral deschis, cu meristem primar - *procambiu* - între liber şi lemn.

La plantele monocotiledonate, fasciculele sunt de tip colateral închis, iar la maturitate nu mai au meristem primar între liber şi lemn.

1.3.2. Structura secundară a tulpinii

Tulpina plantelor gimnosperme şi a multor dicotiledonate lemnoase şi chiar ierboase posedă pe lângă structura primară şi o structură secundară formată pe seama activităţii meristemelor secundare, datorită căreia ele cresc în grosime.

Felogenul apare de regulă în scoarţă, în poziţie variabilă, pe seama celulelor sale definitive care îşi redobîndesc capacitatea de a se divide. El funcţionează bifacial, producând alternativ spre exterior *suber* şi spre interior *feloderm*. *Suberul*, *felogenul* şi *felodermul* alcătuiesc împreună *peridermul* sau *scoarţa secundară*. *Felogenul* are o perioadă de funcţionare anuală sau pentru câţiva ani, în special la plantele din climatul temperat, formându-se un nou felogen mai în profunzimea scoarţei, care produce un nou periderm. Ansamblul acestor periderme formate an de an, împreună cu parenchimurile dintre ele, alcătuiesc *ritidomul*, de aspect variat, caracteristic pentru multe plante lemnoase : tei, ulm, stejar, nuc, salcâm, molid etc.

Cambiul se formează întotdeauna în cilindrul central, între lemnul şi liberul fiecărui fascicol conductor primar de tip colateral deschis şi se numeşte cambiu intrafascicular, sau în dreptul razelor medulare primare şi se numeşte cambiu interfascicular. Prin activitatea sa bifacială, cambiul intrafascicular produce alternativ liber secundar spre exterior şi lemn secundar spre interior. Cambiul interfascicular generează razele medulare secundare, uneori şi ţesut conductor secundar.

Liberul secundar formează un singur inel indiferent de vârsta plantei şi conţine pe lângă elementele din structura primară (tuburi ciuruite, celule anexe, parenchim liberian) şi fibre liberiene de sclerenchim. Când inelul de

Scanned with OKEN Scanner

liber este străbătut de raze medulare largi, triunghiulare cu baza mare spre scoarţă acesta poartă numele de parenchim de dilatare (tei).

Lemnul secundar formează mai cu seamă la plantele din zona temperată, unul sau mai multe inele anuale după care se poate aprecia vârsta. Aceasta se datoreşte faptului că ţesutul cambial funcţionează numai din primăvară şi până la sfârşitul verii, mai rar până toamna târziu, formând primăvara vase de calibru mare deoarece circulaţia sevei este abundentă şi spre sfârşitul verii apar vase tot mai mici de calibru redus şi cu pereţii mai îngroşaţi. În plus, pe lângă vase şi parenchim lemnos, lemnul secundar conţine fibre lemnoase (libriform), formate de cambiu în special vara. Lemnul secundar este şi el străbătut de numeroase raze medulare secundare.

În majoritatea tulpinelor lemnoase, după un anumit timp, lemnul se diferenţiază în două zone bine distincte: una internă, mai închisă la culoare numită *duramen* şi alta externă, de culoare mai deschisă numită *alburn*, adesea singura cu rol conductor al sevei brute.

1.4. Structura microscopică a lemnului

Masa principală a lemnului tulpinii (trunchiului şi ramurilor) constă din elemente care s-au format datorită activităţii cambiului şi poartă numele de lemn secundar. Lemnul primar (format din activitatea procambiului) ocupă în trunchiul plantelor lemnoase doar un loc neînsemnat, fiind dispus în jurul măduvei.

1.4.1. Structura microscopică a lemnului de conifere

Lemnul coniferelor prezintă particularităţi esenţiale de structura, care îl deosebesc net de lemnul foioaselor. El este lipsit de trahee şi constă numai din traheide, care participă atât la funcţia de conducere cât şi la cea mecanică (de susţinere). Pe lângă traheide în lemnul speciilor conifere se mai întâlneşte şi parenchimul lemnos vertical, dar numai într-o cantitate neînsemnată şi nu la toate speciile. În acest

Scanned with OKEN Scanner

fel, lemnul de conifere are o structură mai uniformă, speciile numindu-se homoxile (fig.1.22).

1. **Traheidele** speciilor de conifere au o fomă mai mult sau mai puţin alungit-cilindrică, capetele lor fiind oblice (rotunjite în lemnul timpuriu şi ascuţite în lemnul târziu); prin aceste capete traheidele se intercalează unele între altele, formând o unitate extrem de compactă şi rezistentă. Lungimea traheidelor creşte spre vârful tulpinii şi după o oarecare înălţime începe din nou să descrească.

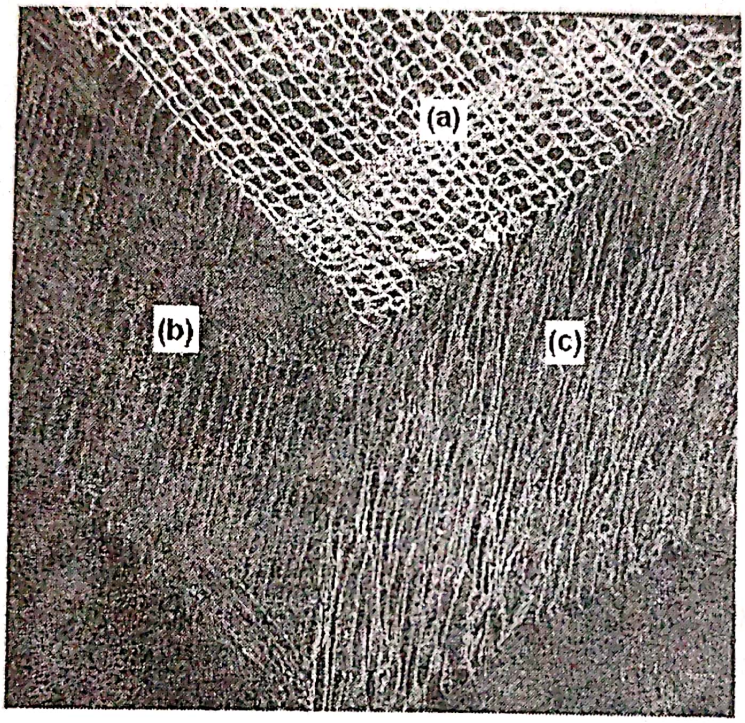


Fig.1.22.*Structura microscopică a lemnului de conifere (a-secţiune transversală; b-secţiune longitudinal tangenţială; c-secţiune longitudinal radială)*

În secţiune transversală, traheidele au un contur de formă dreptunghiulară sau poligonală, cu unghiurile rotunjite. Dimensiunile traheidelor dintr-un inel anual nu sunt aceleaşi. În lemnul timpuriu traheidele sunt largi cu pereţii relativ subţiri, iar spre lemnul târziu ele se turtesc tangenţial şi pereţii se îngroaşă, ca urmare a acestei diferenţe de calibru a traheidelor se obţine o limită foarte distinctă (netă) a inelelor anuale, vizibile chiar cu ochiul liber. Lărgimea traheldelor de la diferite specii variază de la 0,04 la 0,015 mm în lemnul timpuriu, în timp ce în lemnul târziu traheidele sunt mai înguste (0,02 mm). Îngroşarea

Scanned with OKEN Scanner

pereţilor traheidelor este remarcabilă, atingând 0,007 mm. Traheidele sunt dispuse în şiruri radiale drepte.

Lungimea traheidelor la conifere variază în medie de la 3-5 mm, fiind funcţie de specia considerată. Traheidele cu diametru tangenţial mare sunt şi cele mai lungi, existând o corelaţie între lăţimea tangenţială şi lungime. De aceea, se utilizează şi denumirile de traheide longitudinale şi traheide radiale.

Punctuaţiile sunt întotdeauna de tip *areolat*, fiind cel mai adesea dispuse în pereţii radiali. Forma punctuaţiilor este perfect circulară: numai când există două şiruri de punctuaţii, acestea sunt uşor alungite transversal, luând astfel contur oval. Deschiderea punctuaţiilor este circulară la traheidele de primăvară şi de forma unor fante oblice la cele de toamnă.

2. **Parenchimul lemnos** se întâlneşte, mai adesea, în jurul canalelor rezinifere (mai rar printre traheide). În secţiuni transversale, el nu se deosebeşte prea mult de traheide. În secţiuni longitudinale, apare sub forma unor celule verticale scurt-alungite, dreptunghiulare, de 3-4 ori mai lungi decât late, prevăzute cu punctuaţii mici, cel mai adesea simple.

Parenchimul lemnos este format din celule dispuse paralel cu axa arborelui. După forma celulelor, modul lor de asociere şi poziţia pe care o ocupă, se disting patru categorii: parenchim lemnos longitudinal, fusiform, epitelial (din jurul canalelor rezinifere) şi traumatic. Parenchimul vertical (longitudinal) este tipic lemnos, iar cel orizontal sau radial se află în razele medulare.

3. Canalele rezinifere. Răşina este o parte constituentă caracteristică a lemnului coniferelor. La unele specii răşina se găseşte în razele medulare şi în anumite celule ale parenchimului lemnos, mai rar în traheide. La alte specii, însă, ea ia naştere în spaţii speciale care se pot găsi numai în scoarţă sau/şi în lemn. Canalele rezinifere sunt verticale, când străbat lemnul paralel cu axul acestuia şi, orizontale, când se află în anumite raze medulare. Şi unele şi altele comunică între ele în locurile de întretăiere.

În secţiune transversală canalele rezinifere se prezintă sub aspectul unor cavităţi mari, circulare, dispuse mai adesea în lemnul târziu. Ele se compun dintr-un rând de celule secretoare distincte, care elaborează răşina ce se

Scanned with OKEN Scanner

adună în interiorul canalului rezinifer. Pe dinafară aceste canale pot fi înconjurate de 1-2 rânduri de celule de parenchim lemnos, cu pereţii subţiri sau moderat îngroşaţi. La speciile care în mod normal nu au canale rezinifere (bradul) acestea se formează ca urmare a rănirii sub formă de formaţiuni patologice.

Prezenţa sau absenţa canalelor rezinifere, mărimea, numărul, gruparea şi dispunerea lor în cuprinsul inelului anual pot servi ca indicaţii pentru identificarea lemnului.

4. Razele medulare (parenchimul de rază) sunt formate din celule parenchimatice dispuse radial, în formă de benzi, constituind împreună cu celulele de parenchim din jurul canalelor rezinifere şi cu traheidele radiale, adevărate raze medulare. Cel mai adesea, razele medulare, nu sunt vizibile cu ochiul liber. Ele sunt uniseriate în lăţime, evidenţiindu-se îndeosebi în secţiuni tangenţiale, unde este vizibilă şi înălţimea razei.

Razele medulare formate numai din celule aşezate orizontal, cu axa longitudinală în direcţia radială, se numesc raze medulare *omogene*, iar cele care cuprind şi celule aşezate cu axa longitudinală vertical se numesc raze medulare *heterogene*. În porţiunile de întretăiere ale celulelor razelor cu traheidele longitudinale, se găsesc punctuaţii de comunicare. Caracterul punctuaţiilor din aceste porţiuni este un indiciu important în recunoaşterea lemnului la diferite conifere. Se deosebesc trei categorii de punctuaţii:

1. *simple, mici* în formă de crăpături (fante), răspândite în cantitate foarte mică pe unitatea de suprafaţă;
2. *simple, mari*, circulare câte 1-2, ce ocupă întrega secţiune;
3. *areolate*, circulare, asemănătoare cu cele ale traheidelor longitudinale, dar mai mici, câte 1-2, uneori 3-4, la porţiunea de întretăiere.

Într-o rază medulară poate exista doar un singur tip din cele trei menţionate. În toate celulele sau în rândurile marginale de celule, se găsesc altfel de punctuaţii decât în rândurile mijlocii.

Punctuaţiile celulelor din razele medulare sunt caracteristice la unele specii, prin forma, numărul şi aşezarea lor.

Scanned with OKEN Scanner

Trebuie menţionată şi prezenţa celulelor cu cristale în lemnul speciilor heteroxile, de formă hexagonală, prismatică şi, mai rar, rectangulare la molid; mici cristale sunt localizate şi în parenchimul razelor.

1.4.2. Structura microscopică a lemnului speciilor de foioase

Masa principală a lemnului trunchiului constă din elemente care s-au format datorită activităţii cambiului şi poartă numele de lemn secundar; lemnul primar s-a format din activitatea unui meristem primar (procambiu) şi ocupă un loc neînsemnat în masa lemnoasă a trunchiului, fiind dispus în jurul măduvei.

Lemnul secundar al speciilor de foioase constă din următoarele trei categorii de ţesuturi, având celule cu membrana mai mult sau mai puţin lignificată:

1. **Ţesutul conductor de apă,** care constă din elemente alungite în raport cu axa trunchiului şi care conţine două tipuri: **trahee** (numite şi vase în sens restrâns) şi **traheide**, ambele tipuri de vase fiind prevăzute cu punctuaţii.

2. **Ţesutul mecanic**, care constă din celule alungite în raport cu axa trunchiului, având pereţii groşi şi punctuaţii simple, fiind numite fibre de sclerenchim sau libriform.

3. **Ţesutul fundamental** sau parenchimul, care constă din celule puţin alungite, cu pereţii subţiri şi cu punctuaţii simple circulare. Parenchimul formează două sisteme: a) **vertical**, alungit în raport cu axa trunchiului, format din fibre parenchimatice şi fibre de înlocuire; b) **orizontal** sau radial, alcătuind parenchimul de rază (razele medulare).

Alături de celulele tipice, apar şi forme de trecere (intermediare) atât sub raportul structurii, cât şi sub cel al funcţiilor fiziologice.

Traheele, inexistente la speciile de conifere (care sunt plante homoxile) dau lemnului de foioase un caracter nou, heteroxil - fig.1.23).

Scanned with OKEN Scanner

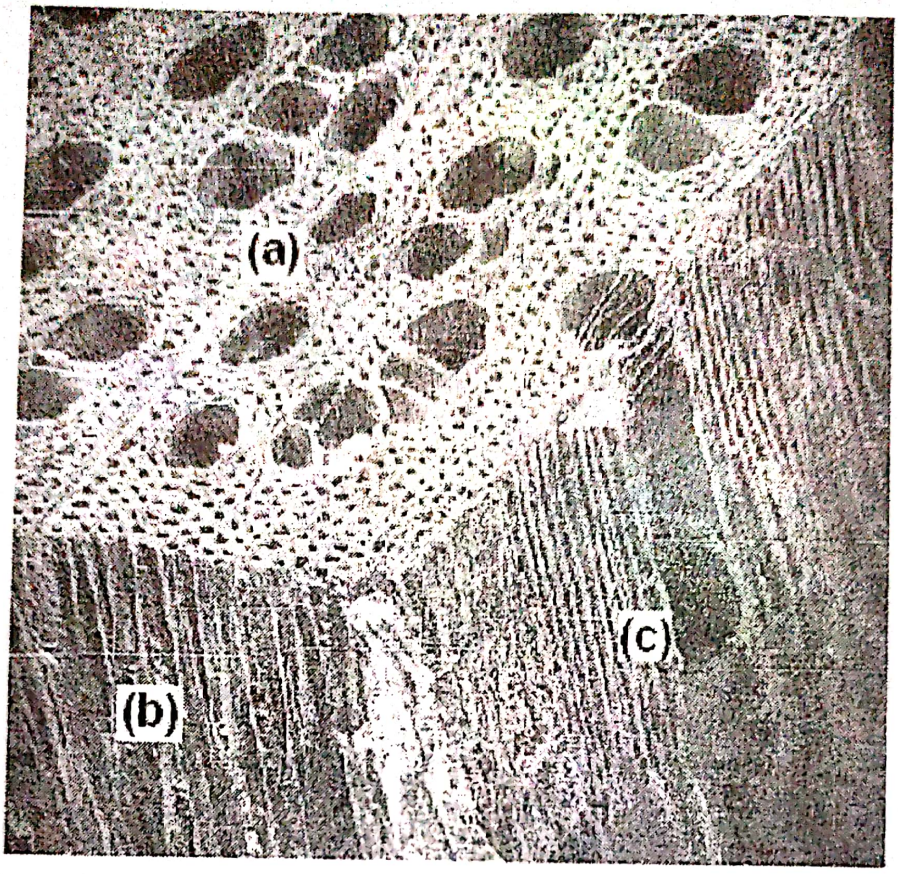


Fig.1.23.*Structura microscopică a lemnului de foioase (a-secţiune transversală; b-secţiune longitudinal tangenţială; c-secţiune longitudinal radială)*

Elementele structurale ale lemnului secundar de foioase

1.Vasele (traheele) ocupă doar un procent de 5-20 % din masa lemnului secundar şi cu toate acestea joacă un rol foarte important. Vasele s-au format dintr-o serie de celule cilindrice vertical, dispuse una lângă alta, pe calea dizolvării pereţilor terminali (transversali), în locurile în care vin în contact. Ca urmare a acestui fapt au rezultat tuburi goale, lungi, particularităţi prin care vasele diferă de traheide (care sunt celule cu pereţii nedizolvaţi).

Lungimea vaselor este foarte diferită variind şi după poziţia lor în arbore şi după specie. S-a stabilit o scară de mărimi medii:

- vase extrem de scurte, cu lungimea de până la 175 μm;
- vase foarte foarte scurte : 175-250 μm;

Scanned with OKEN Scanner

- vase potrivit de scurte : 251-350 μm;
- vase de dimensiuni mijlocii : 351-800 μm;
- vase potrivit de lungi : 801-1100 μm;
- vase foarte lungi, 1101-1900 μm;
- vase extrem de lungi, având lungimea peste 1900 μm.

Lăţimea (lărgimea vaselor) variază de la 0,02 la 0,5 mm în diametru. Vasele cele mai largi se întâlnesc la stejar (0,2-0,4 mm) diametru. În unul şi acelaşi trunchi lărgimea vaselor diferă chiar în cuprinsul unui inel anual, descrescând în lemnul târziu.

După lărgimea vaselor (diametrul porilor în secţiune transversală) s-a stabilit o scară de mărimi medii:

- vase extrem de mici, cu diametrul sub 25 μm;
- vase foarte mici, 26-50 μm;
- vase potrivit de mici, 51-100 μm;
- vase de dimensiuni mijlocii, 101-200 μm;
- vase potrivit de mari, 201-200 μm;
- vase foarte mari 301-400 μm;
- vase extrem de mari, peste 401 μm.

Forma vaselor în secţiune transversală depinde de modul lor de grupare, din relaţia care există între ele şi elementele vecine, este circulară sau ovală, cu diametrul radial mai mare. Adesea însă, vasele cu pereţii relativ subţiri, iau sub acţiunea presiunii fibrelor din lemn, o formă poligonală sau, grupându-se câteva la un loc, se presează reciproc şi devin semicirculare. Grosimea pereţilor variază de la 1,5 la 3 microni, fiind întotdeauna mai mică decât deschiderea vaselor.

În secţiune transversală, denumirea de pori se referă la conturul vaselor, fără a se face confuzie între aceştia şi punctuaţiile vaselor, vizibile în secţiune longitudinală.

Densitatea porilor (vaselor) este numărul de pori pe mm^2 din secţiune transvesală. Acest caracter nu priveşte decât speciile a căror pori au o repartiţie uniformă.

Densitatea porilor variază în proporţii mari atât de la un grup de specii la altul, cât şi în cadrul aceleiaşi specii.

Porii pot fi:

- foarte rari, până la 2/mm^2;
- rari, 2-5/mm^2;
- potrivi de rari, 5-10/mm^2;
- în număr mijlociu, 10-20/mm^2;
- numeroşi, 20-40/mm^2;

Scanned with OKEN Scanner

- foarte numeroşi, peste 40/mm^2.

Dispoziţia vaselor în secţiune transversală. Porii izolaţi (solitari) pot fi, de asemenea dispuşi în şiruri, fără a veni însă în contact. Această dispoziţie diferă de cea care rezultă din aşezarea în şiruri a grupelor de pori multiplii. Şirurile de pori sau de grupe de pori pot fi radiale (când ele sunt paralele cu razele), tangenţiale (când ele sunt perpendiculare pe raze) sau diagonale (când ele sunt dispuse oblic). Există numeroase cazuri intermediare, când porii sau grupele de pori sunt dispuşi fără ordine precisă, de exemplu la lemnul de ulm.

Grosimea inelelor anuale depinde atât de factorii interni, cât şi de cei externi. La aceiaşi specie, primele inele sunt subţiri, apoi de grosime crescândă până la un anumit maxim, după care grosimea scade.

Factorii externi (temperatură, precipitaţii, lumină, vânt, sol, creştere în arboret sau în pădure exploatată) modifică nutriţia celulelor iniţiale cambiale şi determină o dezvoltare variabilă a inelelor anuale.

Numărul inelelor anuale de la baza tulpinii, reflectă vârsta arborelui, dar nu întotdeauna. Pentru apreciere se va avea în vedere efectul modificator al unor factori, prin producerea de inele anormale (unul sau mai multe) în inelul anual. Factorii modificatori (friguri târzii, atacuri de insecte, perioade de uscăciune) acţionează un timp scurt distrugând frunzele, apoi treptat se trece la desfăşurarea normală a activităţii.

Structura peretelui vaselor. Peretele primar al vaselor este şi rămâne subţire, în timp ce peretele secundar se îngroaşă treptat şi se lignifică. Această îngroşare secundară are loc întotdeauna în mod neuniform, rămânând porţiuni circulare sau ovale subţiri, care servesc pentru difuzia apei, numindu-se *punctuaţii*. O punctuaţie este reprezentată printr-un canal deschis în grosimea peretelui secundar, în cavitatea porului, sau o deschidere spre lumenul vasului ca o peliculă separatoare, spre vasul vecin. O astfel de punctuaţie se numeşte simplă, şi se întâlneşte în celulele parenchimatice. Pereţii vaselor însă, au şi punctuaţii areolate, care apar văzute din faţă ca două cercuri concentrice.

Scanned with OKEN Scanner

Traheidele sunt tot elemente conductoare de apă, fiind celule închise, grupate în şiruri verticale, lipsite de perforaţii, cu capetele foarte acuţite. Caracterul îngroşărilor traheidelor, al pereţilor şi al punctuaţiilor este acelaşi ca şi la trahee, însă diametrul traheidelor este mai mic (sunt vase mult mai strâmte). Adesea traheidele au îngroşări spiralate şi punctuaţii areolate în pereţii lor laterali şi cei terminali (ulm). În secţiune transversală traheidele se disting cu greu de trahee. Astfel de traheide se numesc traheide vasculare şi se întâlnesc la foarte puţine familii din flora ţării noastre. Există şi traheide circumvasculare mai lungi decât articulele de vase şi care nu sunt dispuse în şiruri longitudinale regulate. Ele sunt numeroase mai ales în jurul vaselor mari din lemnul cu pori în el (stejar, castan) şi mai rare în jurul porilor mici din lemnul târziu al acestor specii, fiind asociate cu parenchimul longitudinal, cu care de altfel se aseamănă mult în secţiune transversală. Aceste traheide constituie elementele de legătură între vase şi fibre.

Există şi traheide libriforme (fibro-traheide), asemănătoare cu fibrele de lemn, cu lumen mic, cu capete foarte ascuţite, însă cu punctuaţii areolate. Un caz aparte îl constituie traheidele de rază, de formă scurtă, alungite radial, care intră în alcătuirea razelor medulare.

Fibrele de lemn (libriformul). La dicotiledonate libriformul formează de obicei masa fundamentală a lemnului. Acest ţesut lipseşte în cazul coniferelor, iar la monocotiledonate însoţeşte traheele în fasciculele conductoare.

Prin libriform se înţelege totalitatea fibrelor mecanice (sclerenchim) ce formează elementele de rezistenţă din lemnul foioaselor. Fibrele de lemn sunt celule alungite paralel cu axa trunchiului.

Lungimea fibrelor întrece întotdeauna pe aceea a altor celule din lemn, inclusiv pe cea a elementelor de vase, variind de la 0,3 la 1,3 mm. De obicei, fibrele sunt alungite vertical dar uneori ele se curbează uşor aproape de razele medulare, lucru ce se observă foarte bine în secţiuni tangenţiale.

Diametrul fibrelor este foarte mic în comparaţie cu lungimea lor, oscilând de la 10 la 60 μm. În clasa

Scanned with OKEN Scanner

dicotiledonatelor se întâlnesc fibre scurte (sub 24 μm), mijlocii (24-40μm) şi largi (peste 40 μm).

Grosimea peretelui fibrelor este mai mare în raport cu cea de la alte elemente care intră în structura lemnului. De obicei poate atinge 3-6,5 μm, sau chiar mai mult.

Punctuaţiile fibrelor sunt foarte rare, simple şi mici (sub forma unor crăpături oblic ascuţite), dispuse într-o linie spirală. Uneori fibrele prezintă îngroşări sub formă de spirală subţiri, iar în unele cazuri ele prezintă chiar pereţi transversali interni, foarte fini.

Parenchimul. După poziţia pe care o are, parenchimul din lemn este de două tipuri : vertical (axial) numit parenchim **lemnos** şi, orizontal (transversal, radial) – numit parenchim de **rază**, deoarece alcătuieşte razele medulare.

Parenchimul lemnos serveşte pentru depozitarea substanţelor de rezervă (amidon, grăsimi, zaharuri) şi constă din celule dispuse paralel cu axa arborelui având o cavitate largă şi pereţi subţiri cu punctuaţii simple (circulare sau ovale), mai mari şi mai numeroase în locurile de contact cu traheele. După forma celulelor, modul de asociere şi poziţia pe care o ocupă, se disting patru categorii de parenchim : longitudinal (vertical), fusiform, epitelial şi traumatic.

Parenchimul longitudinal (vertical), provine din celule cambiale şi este constituit din şiruri de celule puse cap la cap, alcătuind cordoane de lungimi diferite. În secţiune longitudinală celulele de la capetele şirului se prezintă sub formă ascuţită şi plată la bază, iar cele din mijloc se prezintă sub formă dreptunghiulară. Numărul celulelor dintr-un şir este foarte variat, ajungând până la 10 sau chiar mai mult. La speciile cu structura lemnului etajată, şirurile sunt compuse în general din 2-4 celule. Pereţii celulelor au grosime uniformă iar cei radiali sunt ceva mai îngroşaţi. Punctuaţiile din pereţii ce stau în contact cu alte celule parenchimatice, sunt în general simple, mici, numeroase, grupate. În pereţii dinspre elementele vaselor, punctuaţiile sunt dispuse liniar sau scalariform, având aceeaşi formă şi dimensiune cu ale acestora. De cele mai multe ori, celulele de parenchim conţin cristale de oxalat de calciu, amidon, taninuri etc.

Scanned with OKEN Scanner

1.5. Structura macroscopică a lemnului

In secţiunea transversală a unui trunchi de arbore se disting două părţi net diferenţiate între ele: la exterior **coaja** (scoarţa şi liberul), care îmbracă ca o manta **lemnul** din interior; între coajă şi lemn funcţionează **cambiul** (meristemul secundar) ce determină în cea mai mare parte creşterea în grosime (diametrul) şi înălţime a arborelui.

În mijlocul corpului lemnos al tulpinii arborelui se află *măduva* care este un ţesut moale, afânat, de culoare diferită de cea a lemnului şi cu diametrul variind între câteva zecimi de mm până la 5-6 mm şi chiar mai mult (soc, oţetar); măduva poate avea, în secţiune transversală, un contur circular (nuc, ulm), oval (tei, paltin), pătrat (frasin), pentagonal (plop), triunghiular (mesteacăn, fag, anin) sau stelat (stejar); în sens longitudinal, măduva poate avea forma unui tub drept sau răsucit, uneori chiar întrerupt (fig.1.21).

În secţinuea transversală a trunchiurilor arborilor care cresc în zona temperată lemnul este diferenţiat în *inele anuale* dispuse în jurul măduvei. Numai în mod excepţional, când survine un atac de insecte defoliatoare, un ger târziu, o perioadă de secetă etc, în cursul aceleaşi perioade de vegetaţie pot să se formeze două inele de creştere. Conturul inelelor poate fi circular, ondulat (retras spre interior în dreptul razelor medulare), eliptic, ovoidal etc. La arborii de aceeaşi specie, lăţimea inelului anual poate varia în funcţie de vârstă, de poziţia în arbore a secţiunii considerate, de condiţiile de vegetaţie.

Lăţimea inelului anual se exprimă în mm sau prin numărul de inele pe cm de rază a secţiunii normale la axul longitudinal al arborelui. Uniformitatea lăţimii inelelor anuale se exprimă prin raportul :

$$r = \frac{b_{max} - b_{min}}{b_m} \cdot 100 \ (\%)$$

în care: b_{max} şi b_{min} sunt lăţimile celui mai lat, respectiv mai îngust inel al piesei examinate şi b_m – lăţimea medie a inelelor.

Unele specii formează numai inele late (plopul), altele numai inele înguste (tisa). Lăţimea inelelor anuale

Scanned with OKEN Scanner

Influenţează puternic proprietăţile fizico-mecanice ale lemnului: la răşinoase calitatea este mai bună când inelele anuale sunt înguste; la foioase calitatea lemnului scade când inelele anuale devin înguste (fag, plop, mesteacăn).

În cuprinsul inelului anual al unor specii răşinoase, ca şi la foioasele cu vase dispuse inelar, se deosebesc două zone distinctive: **lemnul timpuriu** (de primăvară), format în prima perioadă a sezonului de vegetaţie şi constituit din elemente cu lumen larg; este de culoare mai deschisă, poros şi mai puţin rezistent; **lemnul târziu** (de vară sau de toamnă), format în cea de a doua parte a sezonului de vegetaţie şi constituit, în general, din mai multe elemente mecanice (fibre de lemn) şi foarte puţine vase, cu *lumen* mic, este mai dens şi mai închis la culoare decât lemnul timpuriu. Lemnul cu vasele dispuse inelar se numeşte *vărgat* (heterogen), spre deosebire de cel cu vase dispersate în mod uniform (omogen); lemnul vărgat se găseşte la conifere apoi la stejar, frasin, fag etc., iar lemnul omogen la esenţele moi: tei, plop etc.

La unele specii (gorun, lariţă), trecerea de la lemnul timpuriu la cel târziu este bruscă, la altele (molid, brad, cireş) treptată. Raportul dintre lăţimea lemnului timpuriu şi târziu depinde de specie, de vârstă şi de poziţia secţiunii considerate în arbore. Cu cât lemnul târziu este mai lat, cu atât materialul este mai rezistent. La răşinoase, proporţia lemnului târziu creşte de la măduvă spre periferie, atinge o valoare maximă şi apoi scade din nou; în înălţime, această proporţie se reduce de la bază spre vârful arborelui.

Alburn, duramen, lemn matur. La tei, plop şi alte esenţe mai moi, întregul lemn al trunchiului are aceeaşi culoare. La multe alte specii, în zona internă se deosebeşte o porţiune care nu mai este fiziologic-activă şi care are celulele umplute cu diverse formaţii, iar pereţii celulari impregnaţi cu anumite substanţe. Această porţiune este cunoscută sub numele de **duramen**, respectiv lemn matur, şi nu mai are rol conducător; zona externă, **alburnul**, are rol conducător. La unii arbori, imediat după doborâre, duramenul nu se distinge prea uşor de alburn; expus la aer, duramenul se închide repede la culoare, diferenţiindu-se astfel de lemnul din vecinătatea cambiului.

După diferenţa dintre alburn şi duramen speciile lemnoase sunt de două categorii: cu duramen şi fără

Scanned with OKEN Scanner

duramen. Specii cu duramen (lemn matur, colorat) sunt : pin, lariţă, tisă, ienupăr dintre răşinoase şi stejar, nuc, salcâm, ulm, cireş, corn, unele specii de salcie şi de plop dintre foioase. La molid şi brad lemnul matur diferă de alburn numai prin conţinutul de umiditate şi nu prin culoare. Unele specii fără duramen formează totuşi o coloraţie de natură patologică în zona centrală şi în acest caz se numesc specii "cu duramen fals" (ex. inima roşie a fagului). În alte cazuri, de ex. la stejar, apar inele de alburn în zona de duramen.

La unele specii (salcâm) duramenul începe să se formeze de la vârsta de 2-3 ani, pe când la altele (pin, frasin) duramenul se evidenţiază abia la 25-30 ani. Duramenul nu urmează întotdeauna conturul unui inel anual şi are în general proprietăţi mecanice superioare alburnului fiind şi mult mai impermeabil pentru lichide.

În secţiunea transversală a trunchiului se disting cu ochiul liber sau cu lupa **razele medulare** care apar ca nişte linii radiale fine sau ceva mai groase, de culoare şi luciu diferite de ale masei principale de lemn. Ele pornesc dintr-un inel anual şi ajung până la coajă; cele care pornesc de lângă măduvă, din primul inel anual se numesc raze medulare principale, iar celelalte, secundare. Razele medulare se caracterizează prin lungime pe direcţie radială, prin grosime şi înălţime. În secţiune longitudinal-radială razele medulare apar sub forma unor benzi de diferite lăţimi, cuprinse între 0,2 şi 0,6 mm, dispuse transversal faţă de inelele anuale.

La stejar, razele medulare sunt late, groase şi lucioase, motiv pentru care se numesc şi "oglinzi". Razele sunt groase, uşor vizibile cu ochiul liber, la stejar şi fag, ceva mai subţiri dar vizibile la tei şi paltin, foarte subţiri la mesteacăn şi plop. La carpen, alun, anin se observă raze medulare "compuse" (false), constituite din alăturarea mai multor raze fine. Frecvenţa razelor medulare descreşte de la baza arborelui către coronament. Arborii crescuţi la umbră au mai puţine raze medulare decât cei crescuţi în plin soare. Razele medulare dau lemnului un aspect decorativ mult apreciat, în special în secţiune longitudinal-radială, mai ales la stejar, paltin, molid. Lemnul cu raze medulare late şi numeroase se despică uşor, motiv pentru care este preferat la prelucrarea lui în diverse produse

Scanned with OKEN Scanner

artizanale sau de folosinţă (doage, spiţe, parchete, instrumente muzicale).

Porii reprezintă lumenul vaselor de lemn în secţiune transversală. Foioasele se consideră având lemn "cu pori", iar răşinoasele "fără pori" . În secţiune longitudinală vasele par, văzute cu ochiul liber, sub formă de zgârieturi sau striaţii fine, adesea întrerupte, deorece nu sunt perfect paralele cu planul secţiunii. Porii pot fi mari, vizibili cu ochiul liber sau mici. Porii mari au conturul circular, oval sau poligonal şi pot fi izolaţi sau grupaţi. Adesea, se întâlnesc la lemnul timpuriu, formând un inel (la stejar, ulm, frasin) sau dispersaţi în mod neregulat pe toată lăţimea inelului anual. La rândul lor, porii mici pot fi dispuşi în benzi sau linii continui sau întrerupte, iar uneori împrăştiaţi uniform pe lăţimea inelului anual.

Dimensiunile, forma, modul de repartizare şi gruparea porilor în cuprinsul inelului anual diferă de la o specie la alta şi constituie unul din criteriile principale de identificare a speciilor lemnoase foioase. La unele specii, fag, salcâm, cer etc., porii sunt astupaţi cu tile, motiv pentru care lemnul lor devine greu penetrabil pentru lichide. În plus, la câteva specii, stejar, castan, salcâm, apar în lemn, pe secţiuni transversale, zone mai compacte, dure, alcătuite din fibre colorate mai intens decât celelalte elemente constitutive.

Parenchimul din cuprinsul lemnului de la speciile de foioase are o culoare mai deschisă; lemnul cu zone vizibile de parenchim este mai dur decât cel în care predomină fibrele mecanice; zonele de parenchim dau lemnului texturi (desene) caracteristice fiecărui gen şi chiar fiecărei specii lemnoase. La foioase se distinge parenchimul chiar cu ochiul liber sau cu lupa, iar la răşinoase parenchimul lemnos este vizibil numai la microscop.

Canalele rezinifere apar în secţiunea transversală a trunchiului multor specii de răşinoase sub forma unor puncte albicioase sau brun-gălbui, reprezentând răşina fluidă sau solidificată pe care o secretă aceste specii; ele pot, de asemenea, servi la identificarea speciilor răşinoase.

Textura lemnului este sugerată de aspectul (desenul) pe care-l prezintă lemnul datorită dimensiunilor, formei şi grupării elementelor sale histologice şi îndeosebi, numărului, mărimii şi poziţiei porilor ori a razelor medulare.

Scanned with OKEN Scanner

Textura lemnului poate fi grosieră, mijlocie sau fină, în funcţie de mărimea şi numărul porilor, la foioase sau de deschiderea traheelor la răşinoase. Astfel, lemnul de castan are o structură grosieră, datorită porilor mari şi numeroşi în lemnul timpuriu alături de lemnul de stejar, datorită rezelor medulare groase, pe când lemnul de tei are o textură fină. Textura este determinată, de asemenea, de lăţimea şi uniformitatea inelelor anuale, ca şi de lăţimea zonelor de lemn timpuriu şi de lemn târziu. Se consideră că un lemn are textura fină, dacă prezintă inele anuale egale şi înguste, ca şi diferenţe mici între lemnul timpuriu şi cel târziu.

În secţiunea tangenţială desenul lemnului se prezintă sub forma unor curbe regulate sau ondulate, pe care, la răşinoase, se disting clar zonele de lemn târziu şi timpuriu ale inelelor anuale, iar la foioase în plus, striaţii reprezentând vasele mari, secţionate tangenţial.

Desene clare şi frumoase prezintă nucul, frasinul, stejarul, paltinul, ulmul, mesteacănul, plopul etc., în special la arborii cu creşteri neuniforme sau cu mici noduri.

1.6. Anomaliile şi defectele lemnului

Abaterile de la creşterea normală a arborelui în structura, aspectul şi compoziţia chimică a lemnului constituie defectele sale. În majoritatea cazurilor acestea influenţează în mod negativ calitatea şi proprietăţile de utilizare ale acestui material.

1.6.1. Anomaliile de creştere, reprezintă abateri de la creşterea normală dar care apar numai ocazional, datorită condiţiilor diferite de vegetaţie ale arborilor. În unele cazuri, anomaliile produc defecte de structură sau de formă ale lemnului, dar există şi cazuri când ele contribuie la îmbunătăţirea calităţilor pieselor ce le conţin: gâlme, noduri mici etc. Multe defecte ale lemnului apar ca urmare a rănirii arborilor, depozitării şi păstrării necorespunzătoare a materialului, atacurilor de ciuperci şi insecte.

a. Nodurile sunt anomalii de structură localizate în masa lemnului şi reprezintă urmele unor inceputuri de ramuri dezvoltate de arbore în cursul creşterii sale. După gradul de aderenţă cu lemnul se deosebesc: noduri concrescute şi noduri căzătoare; după duritate: noduri tari, moi şi putrede; după culoare: colorate normal, colorate

Scanned with OKEN Scanner

intens, îmbibate cu tanin; după forma secţiunii: rotunde, ovale, transversale, longitudinale; după dimensiuni: noduri mici (diametrul sub 20 mm), mijlocii (21-40 mm), mari (41-60 mm) şi foarte mari (peste 60 mm); după poziţie şi mod de grupare: în cuib, străpunse, semipătrunse.

Nodurile (cioturile) reprezintă ramificaţiile mai mult sau mai puţin prelungite ale măduvei în plan orizontal. În secţiune transversală, ele se prezintă sub formă ovală, oarecum ascuţită, dirijată pe rază. În secţiune tangenţială, nodurile sunt de formă rotunjită sau ovală, în funcţie de mărimea unghiului sub care se dezvoltă ramura pe trunchi. Nodurile sunt defecte nedorite în prelucrarea industrială a lemnului.

Formarea nodurilor. În jurul măduvei depunerea de inele anuale se face ca în mod obişnuit, concomitent pe trunchi şi ramuri, atâta vreme cât ţesuturile sunt vii. Când ramura se găseşte pe o anumită treaptă de dezvoltare, la sacrificare se pot găsi cioturi interne (început de dezvoltare a ramurii); în momentul în care din diferite motive ramura moare şi cade, depunerea materialului lemnos - la arborele în creştere - continuă, acoprind locul fostei ramuri şi formând în exterior o umflătură.

Nodurile cele mai numeroase se găsesc în apropierea inimii, pe când la partea periferică numărul lor este redus. Dimensiunile nodurilor se măresc, mergând de la măduvă către coajă şi de la bază la vârf.

Prezenţa nodurilor are influenţă negativă în special asupra rezistenţei pieselor cioplite cât şi a cherestelei. De asemenea, lemnul destinat obţinerii celulozei nu trebuie să conţină prea multe noduri deoarece acestea reduc calitatea produsului. Prelucrarea pieselor cu noduri numeroase se face greu, acestea având un lemn dens şi dur, care provoacă uzura rapidă a sculelor tăietoare.

Nodozitatea speciilor lemnoase este variabilă; astfel, molidul are noduri mai puţine şi mai mici decât pinul; arborii crescuţi în păduri au noduri mai puţine şi mai mici decât arborii crescuţi izolat. Partea de la bază a trunchiului arborelui conţine mai puţine noduri decât cea dinspre vârf.

b. Curbura trunchiurilor este abaterea de la linia dreaptă a creşterii arborelui, putând fi într-un plan sau în mai multe, unilaterală sau în mai multe direcţii. Ea se datoreşte acţiunii asimetrice a vântului, zăpezii, inegalităţii

Scanned with OKEN Scanner

coroanei, pantei terenului, fiind mai frecventă la arborii tineri ai speciilor de foioase.

c. Conicitatea, ca defect, reprezintă descreşterea anormal de pronunţată a diametrului trunchiului de la capătul gros spre cel subţire; ea este mai pronunţată la răşinoase decât la foioase; de asemenea la arborii crescuţi izolaţi, faţă de cei din pădure, conicitatea este mai mare.

d. Ovalitatea este abaterea de la forma circulară a secţiunii transversale a trunchiului, fiind determinată de condiţiile de vegetaţie ale acestora.

e. Lăbărţarea trunchiului este îngroşarea pronunţată a bazei acestuia, datorită acţiunii vântului, înrădăcinării superficiale etc.

f. Canelura este forma sinuoasă a secţiunii transversale a trunchiului unor arbori, mai vizibilă la baza acestora datorită inserţiei rădăcinilor.

g. Înfurcirea este divizarea trunchiului, la o anumită înălţime, în mai multe ramuri groase, ca urmare a uscării lăstarului principal al arborelui tânăr şi concreşterii bazei ramurilor.

1.6.2. Anomalii de structură

a. Excentricitatea sau poziţia necentrată a măduvii şi inelelor anuale în secţiunea transversală a trunchiului arborilor este însoţită, de regulă, de ovalitatea secţiunii; cauza ei poate fi acţiunea puternică şi unilaterală a vântului, asimetria coroanei etc.

b. Fibra, torsa, bucla şi fibra creaţă. Analizând un lemn frânt sau despicat, se constată că el constă din fibre lemnoase de diferite dimensiuni.

Aceste fibre de lemn sunt dispuse în lungimea tulpinii şi condiţionează anizotropia lemnului. De regulă, sunt rare cazurile când fibrele se orientează strict paralel cu axa trunchiului. În mod obişnuit, fibrele se orientează elicoidal (în jurul axei trunchiului), iar alteori au o direcţie ondulatorie. Elicea se caracterizează printr-un unghi de răsucire cuprins între 10^{o} (la brad, mesteacăn) şi 30^{o} (la castan, liliac). Dispunerea aceasta a fibrelor reprezintă torsa şi este un defect serios, care se întâlneşte în procesul de tocare a lemnului.

Scanned with OKEN Scanner

Buclele apar datorită nodurilor, pungilor de răşină sau a concreşterilor. În secţiune longitudinală buclele au forma unor paranteze rotunde sau a unui contur închis. La sortimentele rotunde buclele pot fi recunoscute după umflăturile locale ce se observă din exterior. Direcţia de înaintare a torsei se schimbă de multe ori şi atunci apare efectul de ondulare (fibră creaţă) a lemnului. Structura ondulatorie se observă în special la lemnul de foioase în partea inferioară a trunchiului şi îndeosebi la locul de îmbinare a tulpinii cu rădăcina. Apariţia ei este determinată de masa mare a copacului şi de presiunea exercitată de acesta. În secţiune longitudinală, structura dă o textură frumoasă, lucru preţuit în fabricarea mobilei, deşi prelucrarea mecanică este foarte greoaie.

Fibra încâlcită constă în devierea şi întreţeserea întâmplătoare a fibrelor lemnului pe anumite porţiuni (anin, ulm, nuc, plop, mesteacăn).

c. Excrescenţele (gâlmele) sunt umflături cu forme neregulate ce apar pe trunchiuri datorită rănirilor, atacurilor de insecte şi ciuperci, aglomerării mugurilor dorminzi. Sunt frecvente la mesteacăn, plop, nuc, paltin, brad. Lemnul excrescenţelor are inele anuale ondulate şi raze medulare mai numeroase şi mai late. Gâlmele mari de pe trunchiurile de nuc, plop, paltin sunt mult apreciate în producţia de furnire decorative şi pentru piese de mobilă de calitate superioară.

e. Buclele sunt devieri locale ale inelelor anuale în jurul nodurilor sau al cojii înfundate (fag, mesteacăn, carpen, molid).

f. Neuniformitatea lăţimii inelelor anuale este cauzată de condiţiile de vegetaţie variabile de la an la an, sau de intervenţiile culturale ale omului în arborete.

g. Lemnul de reacţie (de tensiune sau de compresie) constă în îngroşarea anormală a zonei de lemn târziu din unele inele anuale, care capătă o culoare mai închisă. Apariţia acestuia este cauzată de acţiunea vântului asupra coroanei arborelui, determinând pe de o parte strâmbarea trunchiului, iar pe de alta excentricitatea secţiunii sale transversale.

h. Măduva este ţesutul parenchimatic primar din partea centrală a trunchiului, având formă tubulară de 2-5 mm în diametru; în piesele de cherestea prezenţa ei

Scanned with OKEN Scanner

afectează omogeneitatea materialului provocând crăpături puternice prin uscare.

i. Inima lemnului este zona centrală a trunchiului (măduva şi inele anuale înconjurătoare), cu noduri mai numeroase şi cu lemn de calitate mai slabă.

j. Inimile concrescute provin din alăturarea şi concreşterea a două sau mai multe tulpini sau ramuri, care dau trunchiului o formă neregulată, ovală, uneori închizând între inimi coaja înfundată. Lemnul cu astfel de defecte se prelucrează greu şi se deformează puternic prin uscare.

k. Crăpăturile sunt discontinuităţi în structura lemnului rezultate prin desprinderea sau ruperea elementelor anatomice pe diferite distanţe şi direcţii. După direcţia lor crăpăturile pot fi: frontale, tangenţiale, interne, laterale, de uscare. După dimensiuni şi gradul de străpungere se deosebesc: fisuri, crăpături superficiale, crăpături pătrunse şi nepătrunse. Durabilitatea şi rezistenţa lemnului cu crăpături sunt mult inferioare lemnului normal.

1.6.3. Defecte traumatice

În cursul vieţii lor arborii şi arbuştii pot fi răniţi prin intervenţiile ce au loc în păduri: operaţii de cultură, marcări, extrageri de arbori în timpul exploatării pădurii, transportului. Toate aceste răni se cicatrizează dar constituie discontinuităţi între structura veche şi ţesutul de cicatrizare, ceea ce are drept urmare modificarea proprietăţilor lemnului. Principalele defecte traumatice sunt:

a. Coaja înfundată este o porţiune din scoarţă şi liber, îngroşată în masa lemnului, frecvent întâlnită la trunchiurile cu caneluri şi cu inimi concrescute.

b. Lemnul mort reprezintă o zonă formată numai din celule moarte, înconjurate de ţesuturi de cicatrizare.

c. Cancerul reprezintă o excrescenţă de formă neregulată formată în jurul unei răni deschise, provocată la unii arbori foioşi de ciuperci sau de acţiuni mecanice repetate (răni, vânt, ger).

d. Pete medulare sunt ţesuturi de parenchim traumatic, de culoare brun-roşcată sau cu dungi, întâlnindu-se mai frecvent la mesteacăn, anin, păr; ele reduc calitatea lemnului utilizat pentru mobilă.

Scanned with OKEN Scanner

1.6.4. Depunerile anormale de apă, răşină şi alte substanţe sunt cauzate de deficienţe fiziologice ale arborilor şi solicitărilor mecanice repetate. Din acestă categorie se menţionează: zone umede, zone îmbibate cu răşină, pungi de răşină, găuri de insecte, alteraţii în compoziţia chimică a lemnului etc.

II. PROPRIETĂŢILE FIZICE ALE LEMNULUI

2.1. Sorbţia apei

Cunoaşterea fenomenelor ce au loc în timpul proceselor de sorbţie a apei sau de uscare a lemnului este necesară datorită faptului că în tratamentele chimice are loc o penetrare a soluţiilor apoase de diverşi reactivi în structura intimă a materialului vegetal.

Lemnul, prin natura sa biologică, poate primi şi reţine o cantitate de apă în stare lichidă sau în stare de vapori. Conţinutul procentual de apă care la un moment dat se găseşte în lemn constituie umiditatea sa. În funcţie de poziţia, starea şi cantitatea de apă ce formează umiditatea, se folosesc mai multe denumiri referitoare la starea materialului lemnos:

- lemn verde, cu o umiditate relativ mare (35 % la foioase şi 55 % la conifere fiind în funcţie şi de anotimp);
- lemn ud, constituie lemnul doborât care primeşte o cantitate de apă prin plutire sau păstrare în apă, mai mare decât a avut la doborâre
- umiditate de transport este un termen convenţional ce priveşte materialul lemnos acceptat pentru a fi transportat după un timp oarecare de la debitare. Valoarea acestei umidităţii este de 18-22 %;
- umiditate de echilibru în aer liber (lemn uscat la aer), depinde de conţinutul de umiditate din aer şi variază între 12-15 %;
- umiditatea lemnului de construcţii, cca 7-8 %;
- lemn absolut uscat (anhidru), este materialul lemnos care în mod practic nu mai conţine apă (lemnul uscat artificial şi care nu se poate menţine în condiţii normale).

Scanned with OKEN Scanner

Se deosebesc două moduri de exprimare a umidităţii:

- umiditate relativă care se raportează la cantitatea de material umed şi umiditatea absolută care se raportează la lemnul absolut uscat. Sub forma unor relaţii de calcul aceste umidităţi se exprimă astfel:

(umiditatea relativă, %) $x = \frac{M_u - M_O}{M_u} 100$ şi

(umiditatea absolută, %) $u = \frac{M_u - M_O}{M_O} 100$

în care:

M_u - reprezintă masa materialului umed

M_o - reprezintă masa materialului absolut uscat

Între aceste mărimi se pot stabili relaţiile:

$$x = \frac{100.u}{100+u} \quad \text{şi} \quad u = \frac{100.x}{100-x}$$

În contact cu umiditatea, lemnul absoarbe cantităţi de apă proporţional cu concentraţia umidităţii din mediul ambiant. Fenomenele de sorbţie, difuzie şi umflare sunt influenţate de structura moleculară a componenţilor chimici ai lemnului, de structura lor supramoleculară, de structura submicroscopică a membranelor celulare, de structura microscopică a elementelor lui fibroase şi nefibroase şi de structura sa anatomică.

Izotermele de sorbţie a vaporilor de apă de către lemnul diverselor specii lemnoase prezintă forme asemănătoare, diferind între ele prin cantitatea apei absorbite; toate izotermele, indică o histereză cu atât mai pronunţată cu cât dimensiunile probelor sunt mai mici (figura 2.1.)

Umiditatea lemnului reprezintă apa situată atât în membranele celulare cât şi în golurile celulare. Apa din membranele celulare se găseşte sub formă lichidă şi sub formă de vapori, reprezintă apa de constituţie sau apa legată.

Apa din spaţiile celulare se află în stare lichidă şi formează aşa-numita apă liberă. Lemnul datorită compoziţiei sale chimice, are proprietăţi higroscopice, adică capacitatea de a lega şi reţine apa datorită unui complex de fenomene chimice, fizice şi mecanice.

Există următoarele posibilităţi de fixare a apei :

Scanned with OKEN Scanner

a. Sorbţia moleculară (chemosorbţia). Apa în stare de vapori care pătrunde în membranele celulare suferă o disociere dipolară şi se leagă de grupările hidroxilice din lemn libere, atât prin valenţe chimice cât şi prin forţe electrostatice. Datorită formării acestei legături apare o cantitate însemnată de căldură sub formă de căldură de reacţie sau de umflare.

b. Sorbţia capilară (condensare capilară). Pe lângă fenomenul de sorbţie moleculară, în spaţiile interfibrilare ale fibrelor celulozice din lemn ia naştere şi fenomenul sorbţiei capilare. Sorbţia capilară se realizează iniţial sub formă de vapori care ulterior se condensează în pelicule, dând aşa-numita condensare capilară.

Se precizează că, până la umiditatea de 6 % a lemnului are loc fenomenul de sorbţie moleculară. La umidităţi între 6 % şi 15 % are loc fenomenul de sorbţie capilară în stare de vapori, iar de la umiditatea de 15 % până la saturaţia fibrei are loc fenomenul de condensare capilară.

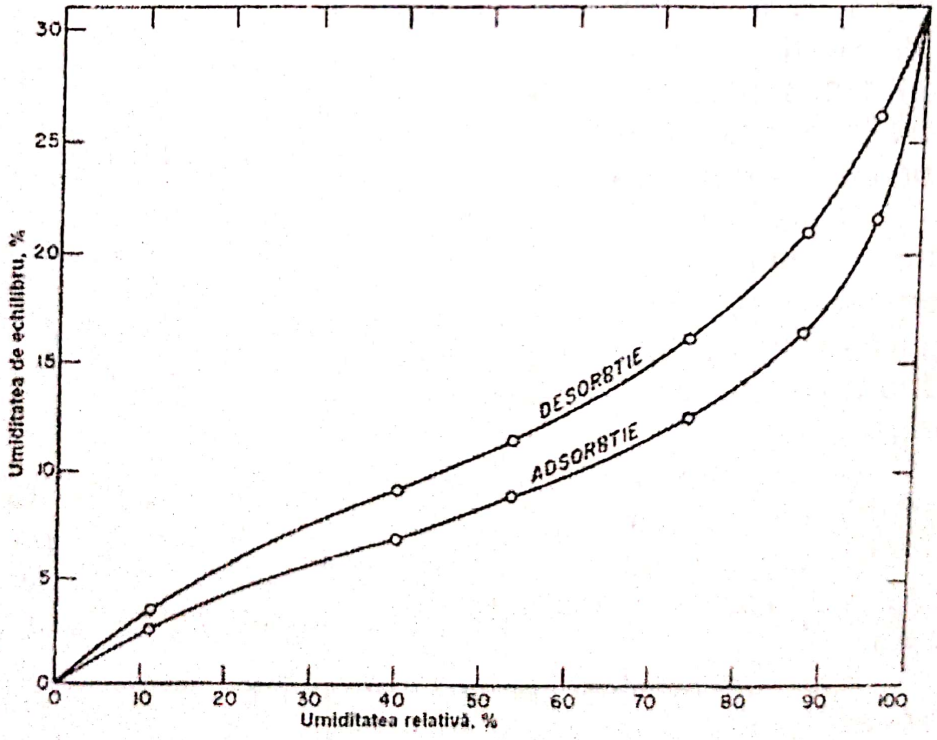


Fig.2.1. *Izotermele de sorbţie-desorbţie pentru sistemul lemn-vapori de apă, la 25°C*

Scanned with OKEN Scanner

Componenţii chimici principali ai lemnului – celuloza, hemicelulozele, lignina – joacă un rol esenţial în comportarea lemnului la variaţiile de umiditate : admiţând valoarea 1,0 pentru capacitatea de sorbţie a lemnului, capacitatea relativă a celorlalţi componenţi echivalează cu 1,09 la holoceluloză, 0,94 la celuloză, 0,60 la lignină şi 1,56 la hemiceluloze, ceea ce conduce la următoarea repartiţie a întregii umidităţi fixate de lemn : 47% apă sunt reţinute de celuloză, 37% de către hemiceluloze şi 16 % de către lignină. Suprafaţa internă ce revine unui g de lemn se repartizează astfel : 63 m^2 corespund celulozei, ligninei 63 m^2, iar hemicelulozelor 92 m^2.

Prin sorbţia apei de către masa lemnoasă are loc o contragere a lemnului, adică volumul total al lemnului şi al apei sorbite este mai mic decât suma volumelor separate ale lemnului şi apei. Contragerea maximă se manifestă la primele începuturi ale sorbţiei.

În timpul sorbţiei vaporilor de apă au loc modificări ale reţelelor H, prin intrepătrunderea moleculelor apei între vechile legături de hidrogen, însoţite de regrupări şi reorganizări ale reţelelor H. Toate grupele OH funcţionale aparţinând componenţilor chimici ai lemnului, inclusiv atomii de oxigen intraciclic şi extraciclic, participă la formarea reţelelor H, şi la creşterea activităţii de sorbţie a lemnului. Viteza de sorbţie a componenţilor izolaţi din lemn creşte în seria :

lignină → celuloză → holoceluloză → hemiceluloze.

Viteza de sorbţie şi desorbţie a umidităţii lemnului este determinată de viteza de pătrundere a moleculelor apei în lemn şi în membranele celulare, adică de *difuzia* apei în lemnul propriu-zis şi în pereţii celulari. Dacă difuzia umidităţii în masa lemnului este determinată de structura anatomică a acestuia, de prezenţa cavităţilor celulare şi de punctuaţiile care reunesc lumenul a două celule învecinate, difuzia în interiorul membranelor celulare este influenţată de alcătuirea lor submicroscopică şi de structura supramoleculară a componenţilor lor chimici. Coeficientul de difuzie a apei în membranele celulare este de ordinul 10^{-8} cm^2/s, suficient pentru a perfecta în câteva secunde procesul de difuzie. Cum pătrunderea apei în structura pereţilor celulari este însoţită de o seamă de comportamente anormale faţă de legile generale ale

Scanned with OKEN Scanner

difuziei, se crede că aici difuzia apei este condiţionată de durata de relaxare a configuraţiei macromoleculare a lanţurilor polimerilor naturali sub influenţa umflării membranelor.

Difuzia vaporilor apei în componenţii izolaţi din lemn decurge mai repede decât în lemnul propriu-zis; pe măsura delignificării lemnului în procesul fierberilor, viteza de difuzie creşte continuu; în celuloza sulfat viteza de difuzie este de 11 ori mai mare decât în lemnul iniţial. Aşadar, procesul total al difuziei include două etape: mai întâi are loc pătrunderea lichidului sau vaporilor în membrana celulară prin capilarele sau golurile submicroscopice prezente în reţeaua capilară iniţială; abia după aceea, se desfăşoară migrarea moleculelor în domeniile intercalate între capilare şi, în consecinţă, viteza difuziei este determinată de viteza de reorientare a componenţilor chimici din pereţii celulari. De altfel, esenţa lemnului nu influenţează viteza de difuzie.

La o umiditate iniţială a lemnului de 20%, valoarea coeficientului de difuzie în lemnul coniferelor este $4 \cdot 10^{-7}$ cm^2/s şi circa $4{,}6 \cdot 10^{-7}$ cm^2/s, atât în alburnul cât şi în duramenul trunchiurilor de foioase. Dar cu creşterea umidităţii iniţiale a lemnului de la 2 la 28%, valoarea coeficientului de difuzie creşte exponenţial de la $0{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm^2/s la $15{,}0 \cdot 10^{-7}$ cm^2/s. Cu creşterea temperaturii, coeficientul de difuzie creşte proporţional cu presiunea vaporilor saturaţi ai apei la temperaturile corespunzătoare. Viteza de difuzie prin pereţii celulari în direcţie tangenţială şi radială reprezintă circa 1/2-1/3 din viteza de difuzie în direcţie longitudinală.

Rolul fundamental în difuzia reactivilor (vapori şi lichide) în procesele industriale de impregnare, antiseptizare, uscare etc., îl joacă structura capilară a lemnului constituită din cavităţile vaselor, a traheidelor, de lumenul celulelor ce alcătuiesc razele medulare şi care se reunesc între ele prin intermediul punctuaţiilor şi a porozităţilor din membranele celulare.

Permeabilitatea lemnului reprezintă capacitatea lui de a permite trecerea gazelor sau lichidelor prin structura sa la presiune, fiind condiţionată de sistemul său microcapilar. Viteza de deplasare a lichidelor în direcţia longitudinală este de 50-200 ori mai mare decât în direcţie transversală. În

Scanned with OKEN Scanner

lemnul absolut uscat, capilarele din membranele celulare sunt obturate, rămânând active doar cavităţile celulare. În lemnul răşinoaselor, căile de pătrundere în structură reprezintă lumenul traheidelor şi al celulelor din razele medulare, iar de aici se trece în celulele învecinate prin intermediul punctuaţiilor sau porozităţilor. La speciile de foioase, vasele constituie căile de acces ale structurii, iar, mai departe porozitatea facilitează trecerea în cavităţile celulelor învecinate; în direcţie radială elementele de transport sunt constituite de cavităţile celulelor din razele medulare. Diametrul porozităţilor din pereţii celulari este de 40-100nm la speciile foioaselor şi, ceva mai mari, la punctuaţiile de la speciile coniferelor (circa 200 nm). Permeabilitatea duramenului este mai scăzută decât a alburnului. Rolul membranelor celulare în transportul substanţelor prin difuzie devine esenţial.

Cantitatea maximă de apă ce poate fi reţinută prin sorbţia moleculară şi capilară formează ***umiditatea de saturaţie*** sau *punctul de saturaţie*. Deoarece dimensiunile capilarelor şi compoziţia lor chimică sunt diferite de la o specie la alta, punctul de saturaţie a fibrei va fi şi el diferit. Astfel, pentru tei, salcie, plop, mesteacăn, fag – foioase ce prezintă pori împrăştiaţi în inelul anual – saturaţia fibrei se realizează la umiditatea de 32-35 %.

La salcâm, castan, stejar, nuc – foioase care prezintă pori aşezaţi inelar sau semiinelar – punctul de saturaţie este la un conţinut de umiditate de 22-24 %.

Pentru răşinoase fără duramen – molid, brad – punctul de saturaţie diferă în funcţie de conţinutul de răşină şi variază între 22-34%. În medie, se acceptă pentru toate speciile o umiditate de saturaţie de 30%. Cantitatea de apă sorbită scade cu creşterea temperaturii cu 0,1% per un grad ^{o}C.

Dacă se consideră două probe de lemn din aceeaşi specie şi cu aceeaşi structură, una din ele având umiditatea maximă, iar cealaltă fiind absolut uscată şi dacă se lasă aceste probe în atmosferă liberă un anumit timp, se constată că au loc procese de desorbţie şi sorbţie până la atingerea unei stări de echilibru. Umiditatea lemnului la care încetează sorbţia şi desorbţia poartă denumirea de *umiditate de echilibru*. Umiditatea de echilibru este în funcţie de umiditatea atmosferică, o dată cu schimbarea

Scanned with OKEN Scanner

acesteia schimbându-se şi umiditatea de echilibru. Modificarea umidităţii atmosferice poate avea loc în mod natural – în spaţii deschise – sau artificial, în spaţii închise.

În aerul saturat, umiditatea de echilibru va atinge un maxim, care este tocmai umiditatea de saturaţie (punctul de saturaţie a fibrei). La acest punct încetează sorbţia ca fenomen al higroscopicităţii lemnului şi poate să înceapă desorbţia dacă se schimbă condiţiile mediului exterior. Deoarece umiditatea relativă a aerului este funcţie de temperatură şi de presiune, rezultă că şi umiditatea de echilibru este dependentă nemijlocit de umiditatea relativă şi de temperatură şi în funcţie de acestea există un întreg domeniu de umidităţi de echilibru (fig.2.2)

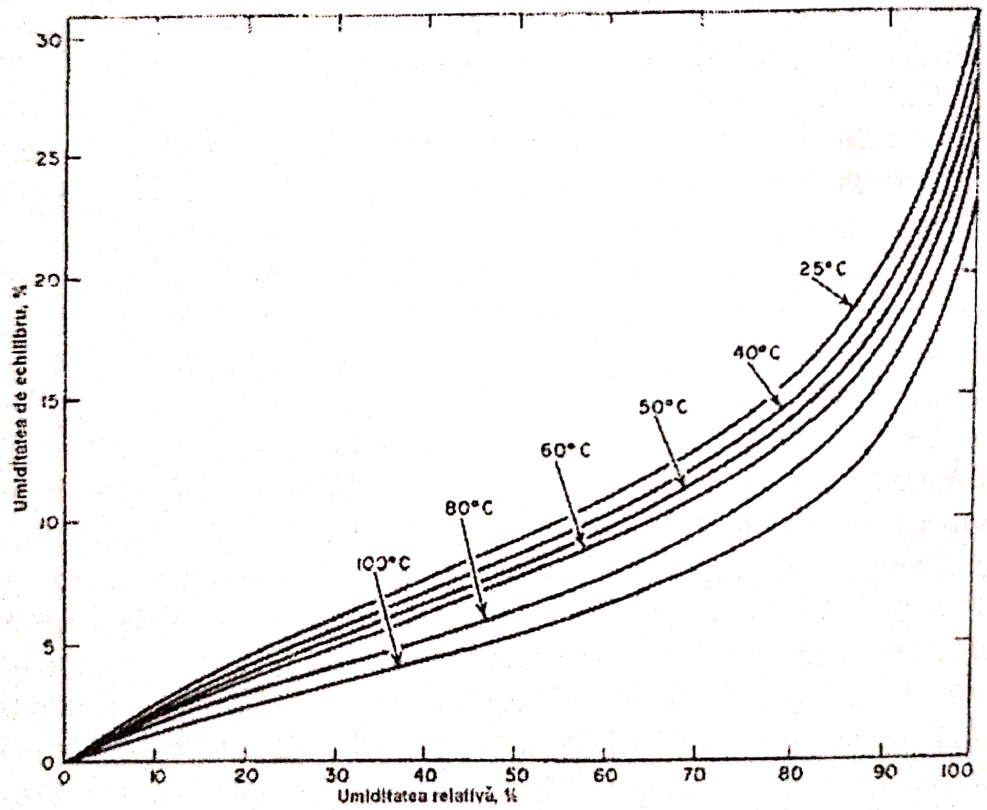


Fig.2.2. *Variaţia umidităţii de echilibru cu temperatura*

Curbele ce descriu evoluţia proceselor de sorbţie şi desorbţie a apei nu se suprapun conducând la zona de histerezis. Histerezisul indică o putere mai slabă de reţinere a apei din partea capilarelor uscate în comparaţie cu cele din membrana în stare umedă, datorită faptului că

Scanned with OKEN Scanner

membranele celulare suferă unele deformări remanente în timpul sorbţiei.

Fenomenul de histerezis prezintă mici particularităţi de la o specie lemnoasă la alta, iar la aceeaşi specie este funcţie de starea de umiditate până la care are loc sorbţia, de temperatură şi de tratamentul aplicat lemnului anterior fenomenelor sorbţiei şi desorbţiei. Pentru lemnul uscat natural aria histerezisului este mai restrânsă decât la lemnul uscat artificial. Histerezisul are un rol deosebit în uscarea şi aburirea lemnului ca şi în explicarea tensiunilor interne.

2.1.1. Influenţa umidităţii asupra proprietăţilor lemnului

Umiditatea alături de densitate, sunt factorii fizici care influenţează proprietăţile fizice, mecanice şi dimensionale ale lemnului. Majoritatea proprietăţilor mecanice ale lemnului scad, cu excepţia elasticităţii care creşte, pe măsură ce creşte umiditatea din membranele celulare. Rezistenţa electrică a lemnului scade aproximativ de 100.000 de ori când umiditatea creşte de la 7 % până la umiditatea de saturaţie a fibrei. Prin creşterea umidităţii din membranele celulare dimensiunile liniare şi volumice ale lemnului cresc. Umiditatea din materialul proaspăt debitat şi mai ales repartiţia inegală a umidităţii are efecte asupra uscării, contragerii şi supradimensionării modelelor la debitare.

2.1.2. Determinarea umidităţii lemnului

Umiditatea din lemn şi la materialele pe bază de lemn se poate determina prin diferite metode care se împart în două categorii: metode directe şi metode indirecte.

Metodele directe, mai precise, permit aflarea masei sau volumului de apă dintr-o piesă, în schimb prin metodele indirecte umiditatea din lemn este dedusă ca urmare a modificărilor care intervin în unele proprietăţi ale lemnului în raport cu cantitatea de apă legată.

Metode directe. Pentru determinarea umidităţii prin metode directe există mai multe procedee:

Scanned with OKEN Scanner

- Determinarea umidităţii prin procedeul gravimetric (uscarea probelor la etuvă);
- Determinarea umidităţii prin substanţe chimice avide de apă. Această variantă se aplică în cazul materialului bogat în substanţe volatile iar determinarea umidităţii se realizează cu ajutorul unor aparate speciale, în care se folosesc pentru extracţia apei şi a substanţei volatile solvenţi, care rămân separaţi de apă şi de celelalte substanţe.
- În cazul în care materialul lemnos nu trebuie retezat în vederea confecţionării epruvetelor, se scot probe cu ajutorul unor burghie. Talaşul se extrage cu ajutorul unor burghie speciale şi apoi se introduce imediat într-o fiolă de cântărire tarată şi apoi se determină umiditatea prin uscare.

Metode indirecte de determinare a umidităţii:

- Determinarea umidităţii prin procedeul electric. Procedeul se bazează pe determinarea rezistenţei curentului electric ce trece prin lemn. Cu cât lemnul este mai umed, cu atât conduce mai bine curentul electric şi cu atât capacitatea sa electrică este mai mică. Cele mai multe aparate electrice se bazează pe principiul rezistiv. Fiecare aparat are o construcţie proprie, fiind prevăzut cu un anumit echipament.
- Determinarea umidităţii cu ajutorul sărurilor chimice. Unele săruri, de exemplu clorura de cobalt, au proprietatea de a se colora mai mult sau mai puţin intens, în raport cu cantitatea de apă rece care pătrunde în cristalele sării. Astfel, dacă în lemn se practică un orificiu, în interiorul căruia se stabileşte echilibrul higroscopic între umiditatea lemnului şi atmosferă, iar în acest orificiu se introduce o hârtie tratată cu sare de cobalt, aceasta se va colora în raport cu gradul de umiditate de la care a suferit impresionarea. Comparând culoarea hârtiei cu o culoare etalon, se poate aprecia umiditatea lemnului, cu o aproximaţie de până la 3 %.

2.1.3. Umflarea şi contragerea lemnului

Umflarea lemnului este corelată cu fenomenul higroscopicităţii acestui material. Din momentul în care un

Scanned with OKEN Scanner

lemn anhidru începe să absoarbă apă, începe şi variaţia dimensiunilor sale. Teoretic, dimensiunile membranelor celulare trebuie să crească liniar cu creşterea conţinutului de umiditate, prin simpla însumare a dimensiunilor iniţiale ale volumului membranei şi a volumului apei pătrunse.

În realitate, fenomenul este mult mai complex. În prima fază a sorbţiei (sorbţie moleculară) forţele de atracţie electrostatică, între grupele hidroxilice ale componentelor din lemn şi dipolii apei disociate sunt atât de puternice, încât se formează un agregat coloidalo-hidric, al cărui volum este mai mic decât suma volumelor care intră în reacţie (apă+lemnul). Stadiul final al schimbărilor dimensionale din timpul creşterii umidităţii se produce la atingerea punctului de saturaţie al fibrei când are loc umflarea totală a lemnului.

Umflarea lemnului este condiţionată de caracterul coloidal al substanţelor de structură din pereţii celulari şi reprezintă primul stadiu al multor procese de prelucrare chimică a lemnului. Gradul de umflare a lemnului este strâns legat de capacitatea apei sorbite, iar mărimea sorbţiei depinde de capacitatea de umflare a lemnului, căci prin umflare se formează mereu noi centri de sorbţie. Datorită contracţiei, mărimea umflării volumetrice este proporţională cu cantitatea de apă sorbită, în particular în intervalul iniţial de 5-7 % umiditate, când procesul de sorbţie devansează umflarea. Contragerea, datorită anizotropiei lemnului, se dezvoltă mai mult în direcţie tangenţială (cca. 8%), mai puţin în direcţie radială (~3%) şi foarte puţin în cea longitudinală (~0,2%); lemnul alburn se contrage mai puţin decât duramenul. Dar gradul de umflare al lemnului şi anizotropia lui sunt condiţionate esenţial de direcţia de orientare a microfibrilelor în textura pereţilor P (primar) şi straturile S1 şi S2 ale membranei secundare care frânează umflarea stratului fundamental S2 al peretelui celular.

Schimbările dimensionale liniare nu sunt unitare în cele trei direcţii de orientare structurală: longitudinală, transversală şi radială, nici ca mărime şi nici ca dinamică. Astfel, umflarea radială reprezintă în medie 50% din cea tangenţială, iar dinamica umflării radiale este cu 10-15% mai mică decât cea tangenţială. Umflarea longitudinală este neînsemnată ca mărime şi ca dinamică. Neuniformitatea

Scanned with OKEN Scanner

fenomenului de umflare este determinată de specia, structura lemnului, dimensiunile pieselor şi de compoziţia anatomică a lemnului (raze medulare şi membrane celulare).

Contragerea ca fenomen invers umflării se produce concomitent cu desorbţia (eliminarea) apei din membrana celulară.

Umflarea şi contragerea sunt fenomene naturale ce nu pot fi oprite, ele fiind cel mult atenuate constituind unul din neajunsurile materialului lemnos.

Pentru caracterizarea mărimii umflării şi contragerii materialului lemnos se definesc o serie de indici cum ar fi: umflarea liniară, umflarea volumică, contragerea liniară, contragerea volumică.

Lemnul cu contragere foarte mică (pinul, plopul, bradul), mică (castanul, teiul) şi mijlocie (cireşul, arţarul, mesteacănul) se consideră lemn bun pentru utilizările materialului lemnos masiv.

2.1.4. Fenomene însoţitoare ale umflării şi contragerii

1. Presiunea de umflare. Prin umflarea membranelor celulare se dezvoltă presiuni foarte mari. Lemnul menţinut într-un mediu saturat cu vapori de apă, dezvoltă o presiune mai puternică la umflare decât cel menţinut în apă. Diferenţa de presiune prin umflare în apă şi în vapori este mai mare în sens tangenţial decât în cel radial. Presiunea maximă la umflarea lemnului în apă variază de la 9,2 la 36 kgf/cm^2 iar la umflarea în mediu saturat cu vapori 14-41 kgf/cm^2.

Presiunea de umflare nu este unitară în toate celulele, mărimea acesteia depinzând de grosimea membranei celulare. Din această cauză, în timpul umflării şi contragerii lemnului se nasc tensiuni inegale care pot să provoace crăpături interne şi externe, mai ales când se produce o eliminare rapidă a apei din membranele celulare. Eliminarea apei din membranele celulare conduce la o contragere puternică a acestora sau chiar ruperea lor.

2. Fenomenul de colaps, reprezintă procesul de degradare a membranei celulelor lemnoase, care se produce datorită presiunilor mari ce iau naştere în timpul uscării artificiale a lemnului la temperaturi înalte. Lemnul în

Scanned with OKEN Scanner

care s-a produs colapsul în timpul uscării are celulele aproape complet lipsite de lumen, astfel încât la microscop acestea apar turtite (înfundarea lumenului). Fenomenul se produce în condiţiile membranelor celulare pline cu apă, forţată de căldură să se evapore în afara legilor difuziei apei în corpurile coloidale (membrana celulară).

Colapsul se poate preveni prin aburirea şi răcirea lemnului. Aburirea nu umezeşte membrana în interior, ci numai în afară, prevenind uscarea ei în continuare şi datorită proprietăţilor termoplastice ale lemnului diminuează tensiunile apărute în timpul uscării. La acele părţi unde s-a produs prăbuşirea membranei (colaps), aburirea, practic nu salvează situaţia. Practica a dovedit că uscarea lemnului la temperaturi mai joase nu prezintă niciodată colaps.

3.Căldura de umflare. În timpul umflării lemnului se degajă o cantitate de căldură-aşa numita căldură de umflare, ce poate varia de la 16 la 20 cal/g.

2.1.5. Procedee de stabilizare dimensională a lemnului

Există numeroase metode pentru stabilizarea dimensională a lemnului şi deci pentru prevenirea umflării sau contragerii dintre care:

- *acoperirea pieselor de lemn cu vopsele sau substanţe chimice hidrofobe*. Se utilizează vopsele pe bază de aluminiu sau lacuri din răşini sintetice. Aceste substanţe împiedică în suficientă măsură absorbţia apei şi deci şi consecinţele însoţitoare ale umflării şi contragerii lemnului;
- *menţinerea piesei într-o stare de umflare totală şi permanentă* prin introducerea forţată în celulele lemnului a unor săruri şi zaharuri care întreţin o stare de umiditate ridicată. Prin acest procedeu însă, rezistenţele lemnului sunt diminuate şi de aceea are aplicabilitate redusă;
- *blocarea grupelor hidroxilice din lemn*, care în mare măsură sunt cauza higroscopicităţii. Aceasta se poate realiza prin umplerea capilarelor din lemn cu parafină topită sau cu alt material hidrofob. Cu timpul însă, apa întră totuşi în contact cu grupele OH, prin crăpături capilare noi care se ivesc în pereţii membranelor sau în stratul de parafină. Acest mijloc s-a dovedit destul de eficace în hidrofobizarea

Scanned with OKEN Scanner

PAL şi PFL, prin amestecarea acestor substanţe hidrofobe cu adezivi sau răşini termorigide care posedă grupe funcţionale, cum ar fi răşinile ureo-formaldehidice;

- *blocarea grupelor OH prin acetilare*, când acestea sunt înlocuite cu grupe acetil – $OCOCH_3$ – mai puţin hidrofile. Drept agent de acetilare se utilizează anhidrida acetică iar catalizatorul acidul sulfuric la temperatură de 50-60 ^{o}C şi presiune 1,5 atm.

Prin acetilare, în afara reducerii contragerii şi umflării se ameliorează unele proprietăţi mecanice ale lemnului cât şi durabilitatea sa.

- *tratarea termică a lemnului prin uscare la temperaturi înalte*, eventual în prezenţa unor gaze (oxigen, hidrogen) al căror efect de hidrofobizare se explică printr-o uşoară descompunere a celulozei

- *aburirea lemnului* conduce la stabilizarea dimensională şi impiedică apariţia colapsului.

2.1.6. Consecinţele contragerii şi umflării asupra lemnului masiv

Variaţia dimensională a lemnului, în funcţie de variaţiile umidităţii atmosferice, are consecinţe negative în orice domeniu de utilizare a sa. O condiţie de bază care se impune în vederea prevenirii unor defecţiuni mai puternice în construcţiile din lemn este aceea de a folosi materialul lemnos uscat, până la domeniul echilibrului higroscopic de folosire.

2.1.7. Consecinţele umflării şi contragerii lemnului

1. **Deformarea.** După debitarea buşteanului şi confecţionarea pieselor, acestea se vor deforma, sau vor avea tendinţa de deformare, diferenţiat după locul lor din buştean. Deformarea determinată de structura şi orientarea structurii lemnului se manifestă în toate construcţiile, mai ales unde intră lemnul masiv.
2. **Curbarea** cherestelei sau a pieselor îmbinate este provocată îndeosebi de contragerea longitudinală inegală. Tăbliile construite prin asociere (furniruire) cu furnir prea umed se pot curba sau poate crăpa

Scanned with OKEN Scanner

furnirul aplicat. Dubla furniruire atenuează într-o oarecare măsură această deformaţie.
Pentru a preveni contrageriile şi consecinţele acestora, piesele lemnoase trebuiesc supradimensionate, cazurile concrete de dimensionare fiind prevăzute în standarde.

2.2. Densitatea lemnului

Ca material, lemnul este alcătuit din membrane celulare şi din substanţe chimice componente ale celulelor şi membranelor. Calculul densităţii substanţei lemnoase alcătuită de celuloză (densitatea=1,50 g/cm^3), lignină (densitatea=1,40 g/cm^3), şi hemiceluloze (densitate=1,50 g/cm^3), cât şi măsurătorile experimentale arată o valoare de 1,5 g/cm^3 pentru răşinoase şi 1,55 g/cm^3 pentru foioase.

În practică, însă se foloseşte o valoare a densităţii aşa numita densitate aparentă: $\rho=M/V$

Această densitate depinde de umiditatea lemnului. Astfel, în stare a.u. densitatea (ρ_o) are valoarea cea mai mică. Mărimea densităţii l.a.u. constituie un criteriu de clasificare a lemnului în funcţie de masă. Din punct de vedere practic, densitatea absolută, care se referă la l.a.u., nu are o însemnătate deosebită deoarece în starea aceasta lemnul nu se poate menţine decât numai prin mijloace artificiale.

În mod normal, lemnul conţine o anumită cantitate de umiditate, datorită higroscopicităţii sale. Urmărind densităţile, în cadrul aceleiaşi specii, până la saturaţia cu apă a lemnului se poate vorbi de o întregă gamă a acestor valori.

În mod convenţional, se utilizează îndeosebi, densitatea pentru lemnul având umiditatea de 15 % (umiditatea de echilibru higroscopic pentru lemnul păstrat în atmosferă liberă timp îndelungat), pentru lemnul cu umiditatea de 18-20% (umiditatea de transport), pentru lemnul cu umiditatea de 30 % (umiditatea de saturaţie a fibrei) şi pentru lemnul din arboret sau buşteni proaspăt doborâţi (lemn verde) şi se notează cu ρ_{15}, ρ_{18}, ρ_{30}, ρ_u. Densitatea la diferite umidităţi are o însemnătate deosebită în transportul materialului lemnos, în industrie etc.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru comparaţie densitatea lemnului este redusă în toate cazurile la umiditatea de 15 %:

$\rho_u = \rho_{15} [1+0,01(1-\alpha_v)(15-w)]$

în care: α_v – reprezintă coeficientul de contragere volumică =0,6 la mesteacăn, fag, molid şi cu 0,5 la celelalte specii;

w – reprezintă conţinutul de umiditate.

Densitatea convenţională (ρ_c) reprezintă raportul dintre masa de lemn a.u. (anhidru) şi volumul maxim al aceleiaşi probe (volumul maxim îl prezintă lemnul cu fibra saturată de umiditate): $\rho_c = M_o / V_{max}$

Densitatea convenţională are importanţă în prelucrarea lemnului şi ca termen de comparaţie între diverse specii de lemn. Cu ajutorul acestui indice se poate determina cantitatea de fibre uscate pe care o conţine un m^3 de lemn şi de aici cantitatea de produse care se pot obţine din lemnul defibrat sau tocat.

Masa unui m ster depinde de volumul materialului lemnos cuprins în această unitate de măsură (un m ster = 0,70 - 0.72 m^3), de felul pieselor aşezate (despicate sau rotunde), de timpul scurs de la fasonare.

2.2.1. Influenţa umidităţii asupra densităţii

Umiditatea din lemn influenţează în mare măsură densitatea. Variaţia densităţii poate apare datorită umflării sau contragerii lemnului.

Pentru practică valorile orientative se obţin din grafice care dau dependenţa densităţii de umiditate.

Fiecare specie de lemn are densitatea medie caracteristică. Pentru comparaţie se ia densitatea absolută (lemn absolut uscat); din acest punct de vedere toate speciile lemnoase se clasifică în următoarele 6 clase :

- specii de lemn foarte grele ($\rho_o > 0,8$ g/cm^3) : mesteacăn, corn, abanos, eucalipt;
- lemne grele ($0,71 < \rho_o < 0,8$ g/cm^3) : salcâm, păr, stejar, tisa, gorun;
- lemne semigrele ($0,61 < \rho_o < 0,7$ g/cm^3) : fag, carpen, ulm, frasin, măr;
- lemne semiuşoare ($0,51 < \rho_o < 0,6$ g/cm^3) : ienupăr, castan;

Scanned with OKEN Scanner

- lemne uşoare ($0,41 < \rho_o < 0,5$ g/cm^3) : molid, tei, plop;
- lemne foarte uşoare ($\rho_o < 0,4$ g/cm^3) : brad, pin.

2.2.2. Determinarea densităţii lemnului

Determinarea densităţii aparente a lemnului masiv presupune confecţionarea unor piese de forme regulate cu dimensiuni bine stabilite şi apoi cântărirea lor cu o precizie de 0,1 g.

Determinarea densităţii substanţei lemnoase se realizează prin metoda picnometrului utilizându-se un lichid (benzină, petrol) a cărui densitate se cunoaşte cu precizie (ρ_l, M). Se scoate din picnometru o parte din lichid şi se introduce o anumită cantitate de lemn uscat mărunţit foarte fin (m). După agitare se aduce lichidul din picnometru la reperul iniţial, prin adăugare din lichidul scos, apoi se cântăreşte din nou. (M_1).

Calcule : $M_2=M-(M_1-m)$; $V_{mat\ lem} = M_2/\rho_l$;

$\rho = m/V_{mat\ lem}$

În calcule, această densitate se ia 1,5 g/cm^3.

2.3. Proprietăţile termice ale lemnului

Transmiterea căldurii se poate face pe trei căi diferite prin natura lor : conductivitate, convecţie şi radiaţie. Şi în cazul lemnului sunt caracteristice toate cele trei forme de transmitere a căldurii.

Proprietăţile termice ale lemnului privesc : dilatarea termică, conductivitatea termică şi căldura specifică.

Dilatarea termică a lemnului. În general, un corp cu o dimensiune iniţială l_1, şi cu o temperatură t_1, prin încălzire la o temperatură mai mare t_2, îşi schimbă dimensiunea devenind l_2.

Raportul $\alpha = \Delta l/(\Delta t \times l_1) = (l_2 - l_1)/l_1(t_2 - t_1)$, [mm/mm ^oC], se numeşte coeficient de dilatare termică şi indică cu cât s-a mărit unitatea de lungime când temperatura a crescut cu 1 ^oC. Intre mărimile l_2 şi l_1 există relaţia :

$$l_2 = l_1[1+\alpha(t_2 - t_1)]$$

Sub influenţa căldurii, lemnul în mod asemănător cu alte corpuri posedă proprietatea de a se dilata sau

Scanned with OKEN Scanner

contracta, în funcţie de creşterea sau scăderea temperaturii la care este expus. Mărimea coeficientului de dilatare termică la lemn diferă de la o specie la alta dar şi funcţie de sensul de orientare a fibrelor. Valorile coeficienţilor de dilatare pentru lemn sunt mai mici decât cei ai metalelor. Cea mai mare dilatare se înregistrează în sens tangenţial.

Lemnul fiind un material higroscopic şi având întotdeauna o cantitate de umiditate, dilatarea termică este anihilată de umflarea şi contragerea sa cauzată de variaţia umidităţii. Din acest motiv dilatarea termică a lemnului are un efect redus.

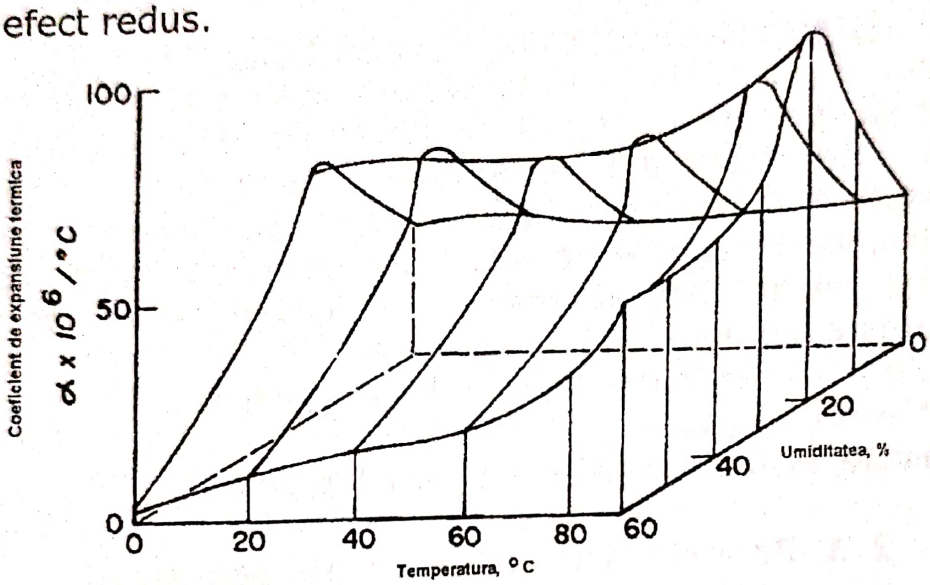


Fig.2.3. *Variaţia coeficientului de dilatare termica cu temperatura şi umiditatea*

Conductivitatea termică. Coeficientul de conductivitate termică λ este dat de relaţia : $\lambda = \frac{Q.g}{A(t_2 - t_1)}$, W/m ^{o}C

unde : Q – cantitatea de căldură transferată, g – grosimea peretelui, $t_2 - t_1$ diferenţa de temperatură între punctele de transmitere a căldurii.

Conductivitatea termică a lemnului este o mărime variabilă şi depinde de specie, densitate, umiditate şi temperatură

Influenţa densităţii. Creşterea densităţii conduce şi la o creştere accentuată a conductivităţii termice a lemnului. Lemnul mai greu transmite mai bine căldura decât cel uşor.

Scanned with OKEN Scanner

Acelaşi lucru se observă şi în cadrul aceleiaşi specii între lemnul târziu şi cel timpuriu.

În raport cu direcţia fibrelor s-a dovedit că propagarea căldurii are loc ceva mai uşor în direcţie paralelă cu fibrele, iar în direcţie transversală ceva mai greu.

Influenţa umidităţii. Prin creşterea umidităţii are loc o creştere însemnată a conductivităţii termice, datorită faptului că aerul rău conducător de căldură este înlocuit cu apa – bun conducător de căldură. Acest fapt prezintă importanţă deosebită în calculul tratamentelor termice ale lemnului.

Dacă se consideră conductivitatea termică medie în sens transversal pentru lemnul uscat de $\lambda = 0{,}46$ W/m ^{o}C, atunci conductivitatea termică λ_u pentru o umiditate u se poate exprima cu relaţia : $\lambda_u = 0{,}46\ (1 + 0{,}0125\ u)$,W/m ^{o}C, adică , conductivitatea termică creşte cu cca 1,25 % la fiecare procent de creştere a umidităţii. Între două valori ale lui λ corespunzătoare la două umidităţi se poate stabili relaţia :

$$\lambda_2 = \lambda_1\ [1 - 0{,}0125\ (u_1 - u_2)]$$

Influenţa temperaturii. Problema variaţiei conductivităţii termice în funcţie de temperatura la care are loc transmiterea căldurii are o importanţă deosebită la calculul izolaţiilor, cât şi în calculul tratamentului termic.

La substanţele izolante (poroase) influenţa temperaturii asupra conductivităţii termice se manifestă în sens pozitiv şi este cu atât mai accentuată cu cât volumul porilor din material este mai mare.

Experimental s-a determinat că la o creştere a temperaturii lemnului uscat cu 1 ^{o}C, conductivitatea sa termică creşte cu 0,25 %.

Căldura specifică (cantitatea de căldură pe care trebuie să o acumuleze un corp pentru ca temperatura unităţii de masă sau de volum să crească cu un grad) :

$$c = Q / m\ .\ \Delta t\ ,\ J/kg\ ^{o}C$$

Lemnul are o căldură specifică mult mai mare în raport cu metalele, ceea ce înseamnă că pentru o cantitate de căldură dată, lemnul va atinge o temperatură mai scăzută decât metalele încălzite în aceleaşi condiţii.

Factorii care influenţează căldura specifică a lemnului sunt : temperatura şi umiditatea. Trebuie menţionat faptul

Scanned with OKEN Scanner

că, specia şi densitatea lemnului nu au o influenţă semnificativă asupra căldurii specifice.

Influenţa temperaturii. Lemnul face parte din clasa materialelor care prezintă creşteri liniare ale căldurii specifice cu temperatura. Astfel, s-au stabilit diverse relaţii de calcul empirice a căldurii specifice pentru astfel de materiale :

$c = 0,266 + 0,00116\ t$, kcal/kg ^{o}C, pentru lemnul absolut uscat cu $\rho = 0,23\text{-}1,1$ g/cm^3

$c = 0,28\ (1 + t/100)^{0,2} + 0,09$, kcal/kg ^{o}C.

Influenţa umidităţii. Căldura specifică a lemnului este puternic influenţată de umiditate, deoarece se înlocuieşte aerul din pori cu o căldură specifică mică, cu apă care are o căldură specifică mult mai mare. Se poate calcula căldura specifică a lemnului în funcţie de umiditatea sa. Dacă umiditatea lemnului este notată cu x, căldura specifică a apei cu c_a, căldura specifică a lemnului uscat c_m iar căldura specifică a lemnului umed c_x, atunci : $c_x = x.\ c_u + c_m - x.\ c_m$ sau $c_x = x.c_a + c_m\ (1\text{-}x)$,

Cu $c_m = 0,324$, $x=u/(1+u)$ şi $c_a = 1$ ecuaţia devine : $c_u = \frac{u+0,324}{1+u}$, formulă care nu se verifică întotdeauna în practică.

Deoarece căldura specifică a lemnului nu depinde de specie, aflarea acesteia se poate face cu ajutorul nomogramelor.

Scanned with OKEN Scanner

III. MICROORGANISME CARE METABOLIZEAZĂ LEMNUL

Materialele celoligninice cu un conţinut sub 18 - 20 % în lignină sunt degradate în proporţie crescândă cu descreşterea conţinutului în lignină, de către celulaze şi hemicelulaze, respectiv de bacteriile şi fungii care secretă aceste enzime (fig.3.1). Astfel, fungii din majoritatea claselor, ca şi bacterii aerobe sau anaerobe, pot degrada parţial şi metaboliza substraturile menţionate.

După ce polizaharidele accesibile sunt îndepărtate, "miezul" rezidual îmbogăţit în lignină devine progresiv rezistent la degradarea ulterioara, deşi există microorganisme care acţionează şi asupra ligninei.

In ţesuturile "puternic lignificate" (conţinut în lignină > 20 %) agenţii de degradare majori sunt fungii filamentoşi în primul rând *Basidiomycete*, care produc putregaiul alb al lemnului, pot metaboliza lignina şi sunt răspândiţi în peste 2.000 de specii, reflectând importanţa ecologică a grupului.

Un alt grup al *Basidiomycetelor* ce degradează lemnul îl constituie cele care produc putregaiul brun al lemnului, degradează ţesuturile puternic lignificate dar fără o îndepărtare substanţială a ligninei din sistem.

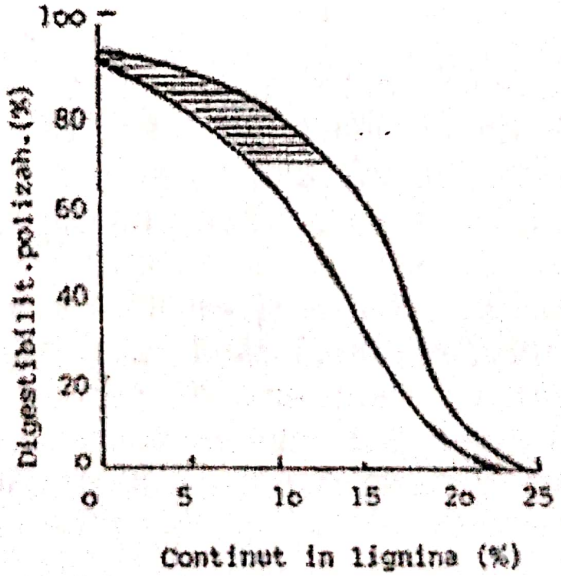


Fig.3.1 Relaţia între conţinutul în lignină al materialelor celoligninice şi digestibilitatea enzimelor celulolitice – hemicelulolitice

Scanned with OKEN Scanner

Diferite *Ascomycete* şi *Fungi Imperfecti* produc aşa numitul "putregai moale" al lemnului, pus în evidenta în ultimii 25 de ani, aceşti fungi fiind din clasa celor ce acţionează şi în sol.

Un număr de specii de *Ascomycete* din familia *Xylariaceae* au fost incriminate a provoca putregaiul alb al lemnului (de exemplu: *Xylaria polymopha*, *Hypoxylon deustum*). Alţi cercetători au arătat ca unele specii de *Xylariaceae* pot cauza pierderea de masă a lemnului, dar procesul a fost mult lent decât cel provocat de *Basidiomycete*, favorizat fiind de umiditatea ridicată şi limitat la suprafaţa exterioară a lemnului ca în cazul celui produs de putregaiul moale.

Recent, s-a evidenţiat şi o degradare a ligninei de către bacterii din sol. Imposibilitatea celor mai multe bacterii de a străbate substratului celoligninic limitează probabil, în parte, viteza şi întinderea atacului lor.

In acord cu cele observate este faptul că cele mai multe microorganisme ce degradeaza efectiv lignina sunt de formă filamentoasă (*Streptomyces, Nocardia*), procesul fiind posibil datorită capacităţii de penetrare a hifelor lor.

3.1 Creşterea hifelor şi microscopia degradării lemnului

Hife ale fungilor putregaiului alb şi brun au fost identificate în lumenul celulelor, pe când cele ale fungilor putregaiului moale apar atât aici cat şi în pereţii celulelor. La instalarea lor în lemn, toţi aceşti fungi, aparent adoptă calea minimei rezistente şi cu hrană potrivită colonizează întâi razele medulare, canalele şi vasele. Hifele penetrează din celulă în celulă, în primul rând prin golurile celulare (vacuole) acoperite cu membrana de pectină şi apoi prin penetrare directă a pereţilor celulari. Wilcox a prezentat în detaliu aspectele microscopice ale degradării lemnului (fig.3.2-3.4).

Scanned with OKEN Scanner

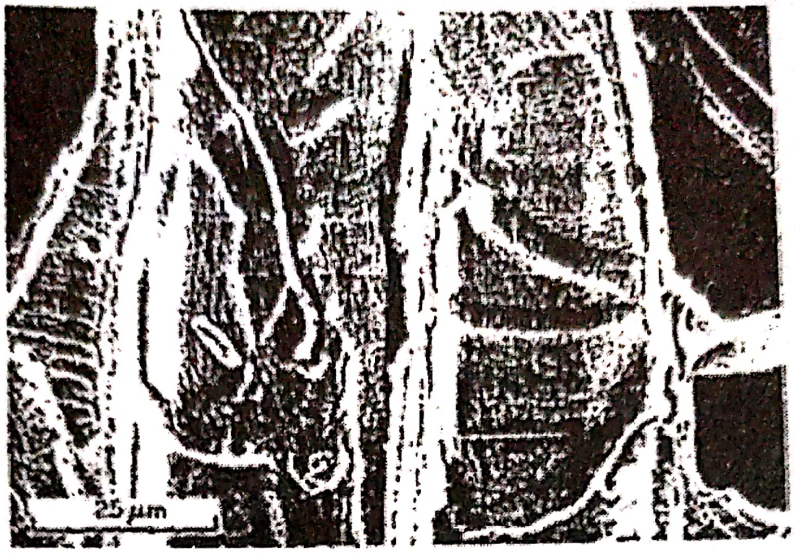


Fig.3.2 *Imagine microscopică a degradării pereţilor celulari ai pinului de către hife ale putregaiului alb Phlebia radiata*

Din primele stadii ale degradării lemnului de către fungii putregaiului alb şi brun, pot fi observate hife, practic, în oricare celulă în care condiţiile de mediu sunt favorabile.

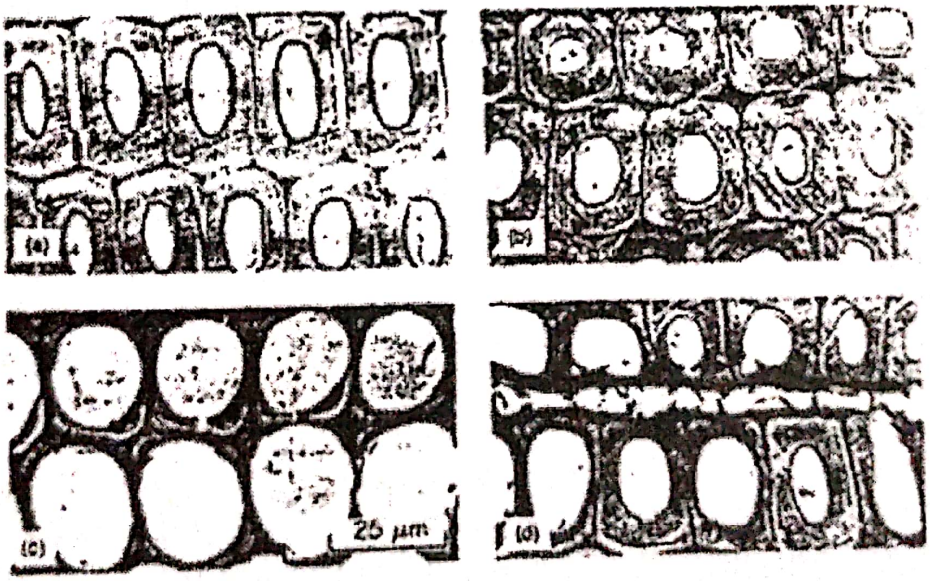


Fig.3.3 *Efecte ale degradării lemnului de pin de către fungii putregaiului alb (a şi c) şi ai putregaiului brun (b şi d) (Coriolus versicolor şi Poria placenta)*

Scanned with OKEN Scanner

Fig.3.4 *Cavităţi formate de fungul Allescheria terrestris în lumenul lemnului de mesteacăn*

Prin studii de microscopie electronica s-a pus în evidenta dizolvarea peretelui celular cauzată de secreţia de enzime ce degradează peretele celoligninic de-a lungul suprafeţei laterale a hifelor ca şi lângă vacuolele în creştere, vezi (fig.3.2).

De asemenea, studiile microscopice au relevat faptul ca fungii putregaiului alb produc o subţiere progresiva şi uniformă a peretelui celular secundar, începând cu suprafeţele lumenului (fig.3.3). Celulele atacate tind sa se contracte şi se destramă datorită degradării celulozei. Atât investigaţiile microscopice cat şi cele chimice au indicat că descompunerea de către fungii putregaiului alb are loc pe suprafeţele expuse, în timp ce în cazul putregaiului brun, agenţii de degradare penetrează complet matricea celoligninică în primele stadii ale descompunerii.

Modul de degradare a lemnului de către fungii putregaiului moale este diferit fată de cel al fungilor putregaiului alb şi brun, fiind limitat în general la suprafaţa exterioară a lemnului. Putregaiul moale este în mod obişnuit identificat în lemn în condiţii speciale de mediu, de extremă umiditate şi cicluri frecvente umed - uscat. Se pare

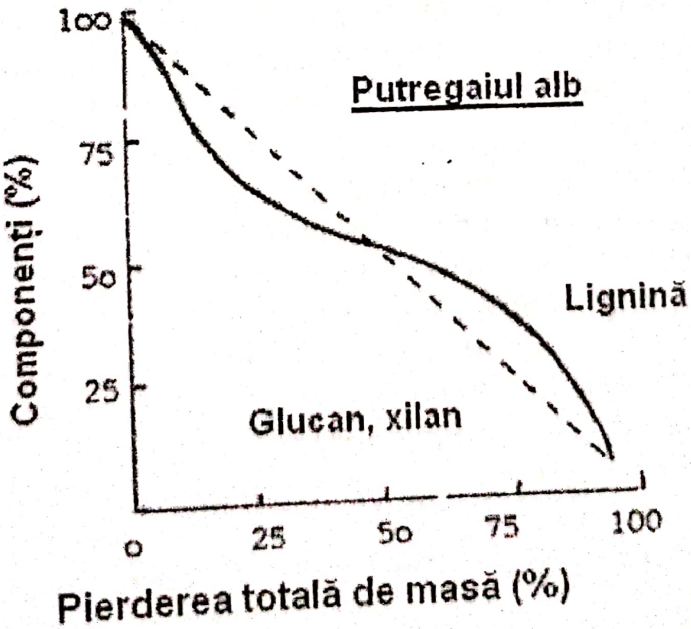
Scanned with OKEN Scanner

că limitarea oxigenului este răspunzătoare pentru acest mod de atac al suprafeţei, chiar dacă există o toleranta aparentă pentru oxigen în cantitate scăzută, care permite fungilor putregaiului moale să degradeze lemnul îmbibat de apă.

Putrezirea avansează numai când suprafaţa externă a fost distrusă. Putregaiul moale diferă de asemenea de celelalte specii prin forma cavităţiilor pe care le produce în lemn, tip catenate, în formă de fus sau de diamant, orientate după microfibrilele de celuloză, atât la suprafeţele lumenului, în jurul hifelor ce penetrează cât şi în interiorul peretelui secundar (fig.3.4).

3.2 Chimia şi biochimia degradării lemnului

In fig.3.5 sunt ilustrate schimbările în compoziţia chimică a lemnului, ca urmare a degradării de către fungii putregaiului alb, brun şi moale. Celulozele şi hemicelulozele sunt metabolizate de către toate cele trei grupe de fungi. Lignina este degradată doar parţial de către fungii putregaiului brun şi mai rapid şi profund de fungii putregaiului alb comparativ cu fungiile putregaiului moale.



Scanned with OKEN Scanner

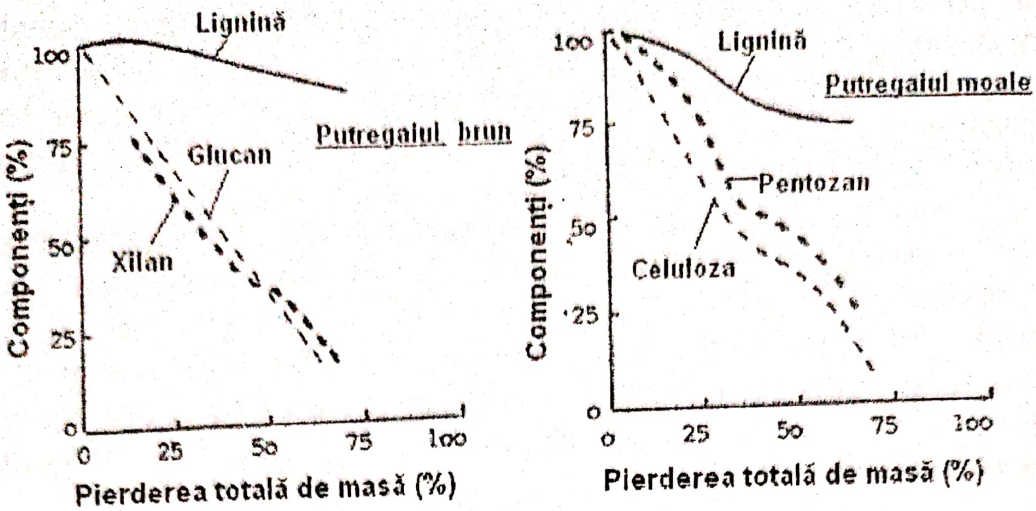


Fig.3.5 *Descompunerea celulozei, ligninei şi hemicelulozelor datorită degradării cu fungiile putregaiului brun şi alb (Coriolus versicolor şi Poria placenta) şi putregaiului moale (Chaetomium qlobosum)*

3.2.1. Biodegradarea celulozei

3.2.1.1. Microorganisme şi enzime

Datorita naturii eterogene a materialelor celulozice, bariera structurala a acestora fată de atacul enzimatic complica mult procesul de biodegradare. Microorganismele care produc enzime ce hidrolizeaza legaturile β–glucozidice sunt larg distribuite în diferite grupuri taxonomice. Astfel abilitatea de a utiliza celuloza este caracteristică bacteriilor, actinomicetelor şi fungiilor superioare. O parte din aceste microorganisme se caracterizează prin producerea unei activităţi enzimatice ridicate, fapt ce le conferă posibilitatea de a realiza şi "in vitro" degradarea celulozei până la zaharuri solubile. Astfel de microorganisme sunt: bacterii (*Clostridium thermocellum, c. thermomonospora sp., Cellulomonas sp., Streptomyces flavogriseus*), fungi (*Trichoderma reesei, numită anterior Trichoderma viride, T. Koningii, T.lignorun, Sporotrichum pulverulentum, Penicillium funiculosum, P.iriensis, Asperqillus wentii, Polyporus adustus, Fusarium solani, A.niger, Schizophyllum comune*, etc.

Scanned with OKEN Scanner

Degradarea celulozei cristaline este un proces complex care necesită participarea mai multor enzime ce acţionează sinergetic. Prin tehnici cromatografice a fost demonstrată complexitatea sistemului enzimatic celulolitic produs de *T.viride*. Activitatea faţă de diferite substraturi, conţinutul în hidraţi de carbon, efectele de inhibare de către ionii metalici sau acizii organici, precum şi stabilitatea în funcţie de pH şi temperatură a fracţiunilor izolate constituie dovezi ale existenţei diferiţilor componenţi în sistemul celulolitic. Ulterior, omogenitatea fiecăreia din fracţiunile separate a fost confirmată prin ultracentrifugare. Numărul componentelor sistemului celulazic diferă în studiile efectuate. Astfel, în literatură se raportează cinci, două sau trei componente pentru enzimele produse de *T.viride* şi una, trei până la cinci, sase, nouă constituenţi pentru sistemul celulolitic aparţinând micoorganismului *Myrothecium verrucaria*. Existenţa mai multor enzime în complexele analizate a fost explicată parţial prin numărul mare de căi de sinteză, prin neomogenitatea genetică, variaţia în vârstă şi nutriţie a celulelor care produc proteina sau prin influenţele proteolitice sau de denaturare care afectează structura proteinei după secreţie fără a influenţa activitatea enzimatică.

Deşi natura multicomponentă a sistemului celulazic variază considerabil printre organisme, mecanismul de acţiune asupra substratului este similar. Bazat pe faptul că multe microorganisme capabile de a utiliza forme modificate chimic ale celulozei au o slabă activitate faţă de celuloza nativă, s-a presupus că microorganismul celulolitic produce cel puţin două celulaze: una denumită "C_1" care provoacă hidroliza celulozei native în catene polizaharidice mai scurte şi alta "C_x" responsabilă pentru scindarea acestora în molecule mici solubile, capabile de difuzie în celulă. Această ipoteză a fost modificată ulterior prin adăugarea altei enzime clasificată ca celobiază, care hidrolizează produsul final de degradare a celulozei, celobioza, până la glucoză.

Cercetările efectuate asupra acţiunii enzimelor faţă de substraturile iniţiale şi intermediare şi cele referitoare la reactivitatea componenţilor celulazici individuali au condus la concluzia că, complexul enzimatic este alcătuit din patru componente: 1) endo- β-1,4 - glucanaza; 2)exo- β– 1,4 -

Scanned with OKEN Scanner

glucanaza; 3) β– 1,4 - glucancelobiozilhidrolaza şi 4)/ β–glucozidaza.

Endo- β– 1,4 - qlucanaza

In această grupă se includ enzimele "C_x" cu activitate faţă de carboxi-metilceluloză. Rolul enzimei este de a scinda statistic catenele de celuloză şi se presupune că ea acţionează în principal asupra regiunilor amorfe din fibra de celuloză. Enzima realizează o scădere rapidă a gradului de polimerizare când este incubată cu celuloza modificată chimic.

Exo - β– 1,4 - qlucanaza

Această categorie de enzime separă o singură unitate de glucoză de la capătul nereducător al catenei de celuloză. Enzimele produc o creştere rapidă a cantităţii de zaharuri reducătoare şi o scădere lentă a gradului de polimerizare atunci când sunt incubate pe celuloză modificată chimic.

β–1,4 - Glucancelobiozil hidrolaza

Enzimele de acest tip separa o unitate de celobioză de la capătul nereducător al catenei de celuloză. Deoarece ele acţionează asupra regiunilor cristaline din fibra de celuloză (şi nu asupra derivaţilor solubili ai celulozei cum ar fi carboximetilceluloza) pot fi considerate de tip " C_1 ".

β– Glucozidaza

Unele enzime din această clasă sunt capabile de a hidroliza aril- β–glucozide fără a manifesta activitate faţă de celuloză. β–D-glucozidazele precum şi celobiazele sunt enzime de bază care catalizează hidroliza celulozei la produsul final glucoza, în biodegradarea materialelor celulozice. Ele acţionează de asemenea asupra catenelor scurte de celooligozaharide pentru a elibera glucoza. Viteza de hidroliză scade apreciabil cu creşterea în lungime a catenei polizaharidice.

3.2.1.2 Mecanismul biodegradării celulozei

Componenţii sistemului enzimatic, conform funcţiilor lor individuale catalizează reacţiile consecutive sau paralele de scindare a catenelor lungi de celuloză până la glucoza. Fizic enzimele se deplasează spre suprafaţa substratului şi sunt adsorbite pe poziţiile de reacţie pentru a realiza scindarea. Din punct de vedere biologic, producerea enzimelor de către celule este determinată de inducţie, reglată prin

Scanned with OKEN Scanner

reprimare şi controlată prin inhibare. Adsorbţia celulazei pe suprafaţa materialului celulozic se consideră în general mai rapidă, comparativ cu viteza globală de hidroliză. Cantitatea de celulază adsorbită este în general dependentă de suprafaţa accesibilă şi de concentraţia celulazei; prin urmare natura şi concentraţia celulozei şi a celulazei sunt doi factori care controlează adsorbţia în sistemul celuloză-celulază. Se presupune că regiunile amorfe din fibrele de celuloză sunt primele atacate, ceea ce conduce la o concentrare a domeniilor cristaline, care în cele din urmă sunt solubilizate gradat odată cu separarea regiunilor periferice. Acest proces concordă cu formarea progresivă a fibrelor scurte observată în studiile iniţiale ale scindării enzimatice ale bumbacului.

Având în vedere treptele majore ale biodegradării celulozei care includ transferul de masă, reacţia pe suprafaţa materialului, reglarea enzimelor şi activitatea celulara, modul schematic de acţiune a biocatalizatorilor asupra substratului poate fi reprezentat ca în (fig.3.6).

Din diagramă se pot observa reacţiile posibile pentru cele patru componente ale sistemului celulazic în care fiecare din acestea poate fi inhibată sau dezactivată şi în care producerea de enzima poate fi reprimată.

Astfel, treptele, biodegradării celulozei sunt următoarele :

1- secreţia enzimelor celulazice de către celule;

2-difuzia endoglucanazei la suprafaţa regiunilor amorfe;

3-adsorbţia endoglucanazei la poziţiile active pentru a forma complexul;

4-eliberarea oligozharidelor cu catenă scurtă din complexul celuloză - endoglucanază;

5-reacţia repetitivă a oligozaharidelor cu catenă scurtă cu endoglucanaza pentru a fi scindate. Reacţia oligozaharidelor cu catenă scurtă cu exoglucanaza pentru a elibera glucoza de la capătul nereducător;

6-difuzia exoglucanazei la suprafaţa regiunilor amorfe;

7-adsorbţia exoglucanazei la poziţiile active pentru a forma complexul;

8-eliberarea glucozei de la capătul nereducător al complexului celuloză-exglucanază;

Scanned with OKEN Scanner

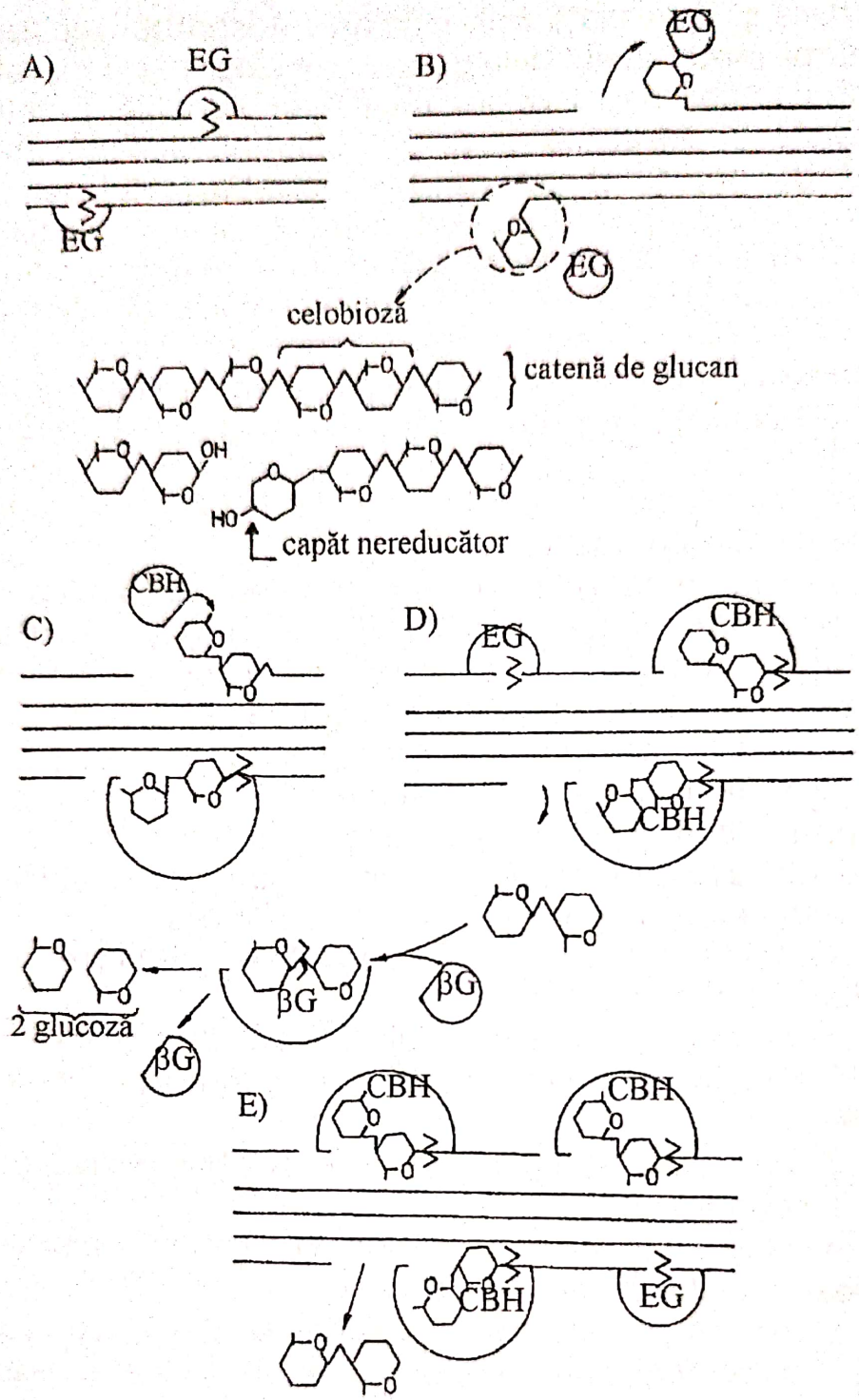


Fig. 3.6 *Reprezentarea schematică a modului de acţiune a enzimelor complexului celulazic:* ***EG*** *- Endoglucanaza ;* ***CBH*** *- Celobiozilhidrolaza;* ***G*** *- β- glicozidaza*

9-difuzia celobiozilhidrolazei la suprafaţa regiunilor cristaline;

10-adsorbţia celobiozilhidrolazei pe poziţiile active pentru a forma complexul;

Scanned with OKEN Scanner

11- eliberarea celobiozei de la capătul nereducător al complexului celuloză – celobiozilhidrolază;

12-reacţia celobiozei cu β-glucozidaza pentru a forma glucoza;

13,14,15,16-dezactivarea componentelor celulazice;

17,18,19,20-inhibarea componentelor celulazice;

21-matabolizarea produselor de către celulă;

22-reglarea producţiei de celulază prin inducţie şi reprimare;

Enzimele hidrolitice nu sunt unicele implicate în degradarea celulozei de către fungii putregaiului alb. Cercetări recente au pus în evidenţă o hemoproteină, celobiozoxidaza, care oxidează celobioza la celobiono -δ- lactonă, cu O_2 servind ca acceptor de electroni. Enzima este responsabilă pentru hidroliza mult mai rapidă a celulozei în prezenta O_2 decât în atmosferă de N_2, probabil deoarece se îndepărtează celobioza, prevenind astfel reacţiile de transglicozilare şi inhibarea activităţii endoglucanazei care apare când se formează celobioza. O activitate oxidantă similară nu este găsită în cazul Fungilor *Imperfecti* examinaţi. Celobioza este de asemenea oxidată la celobiono -δ- lactonă de către celobiozo-chinon oxidoreductaza; chinonele servesc ca acceptori de electroni pentru această reacţie. O glucozo-oxidază este de asemenea implicată în procesul total; ea oxidează glucoza la gluconolactonă cu O_2 ca acceptor de electroni.

Aceste variate activităţi de oxidare reglează nivelurile glucozei şi celulazei şi coordonează vitezele de hidroliză a celulozei şi metabolismul produşilor finali. Fenolii afectează de asemenea nivelurile activităţii endoglucanazei fungilor putregaiului alb. Figura 3.7 înfăţişează interconversiunile şi interacţiunile de reglare în cazul hidrolizei celulozei de către fungii putregaiului alb.

Degradarea celulozei în lemn de către fungii putregaiului brun este un proces mai neobişnuit. Preparatele de enzime extracelulare din aceşti fungi posedă doar activitate endo-1,4 -β-glucanazică. Astfel, filtratele de culturi din fungi ai putregaiului brun nu degradează celuloza cristalină. Mai mult, producţia de endoglucanază a multor fungi ce produc putregaiul brun nu este reprimată de monozaharide; enzima este produsă şi în timpul creşterii concentraţiei acestora. S-a demonstrat de asemenea, că în

Scanned with OKEN Scanner

filtratele de cultură ale microorganismului *Poria placenta* există un complex bogat de enzime ce hidrolizează carboximetilceluloza, xilani, glucomanani şi glicozide.

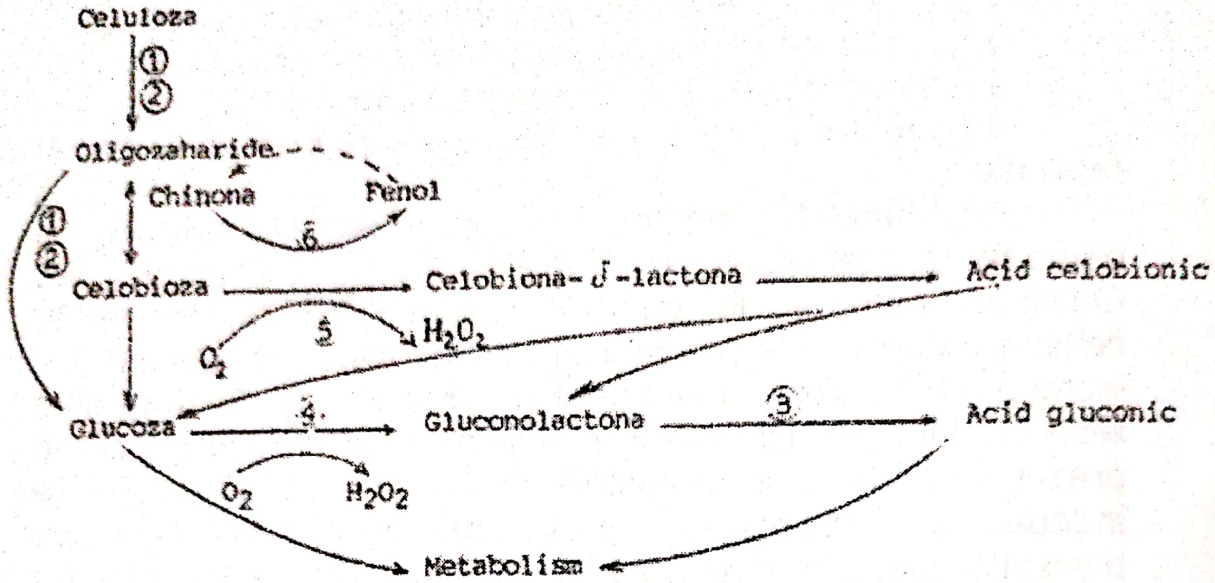


Fig.3.7 *Enzime implicate în degradarea celulozei şi reglarea celulara în Sporotrichum pulverulentum; 1) endo-1,4 -β-glucanaze; 2) exo -1,4 - β- glucanaze; 3) β-glucozidaza 4) glucozo oxidaza; 5) celobiozo oxidaza;6) celobiozo chinon oxidoreductaza*

Atacul iniţial al fungilor putregaiului brun asupra celulozei din lemn, nu este totuşi prin celulaze ci în primele stadii de degradare a lemnului de către *Poria monticola*, virtual toată celuloza este sever depolimerizată. Această descoperire explică efectele destructive mari ale acestor fungi în lemn, care implică multiple căi biochimice, deoarece numai o mică proporţie din celuloza din lemn este accesibilă enzimelor celulolitice şi anume cea expusă lumenului celulelor şi vacuolelor învecinate. Astfel, degradarea enzimatică cauzează o pierdere gradată a integrităţii celulozei, după cum se constată în cazul putregaiului alb.

Agentul depolimerizant al fungilor putregaiului alb nu ajunge la celuloză numai prin pereţii celulari ci penetrează complet microfibrile cristaline indicând clar că doar molecule foarte mici pot fi responsabile. S-au întreprins experimente de depolimerizare a celulozei în condiţii

Scanned with OKEN Scanner

fiziologice cu H_2O_2 şi săruri feroase (reactiv Fenton). Totodată s-a demonstrat că fungii putregaiului brun secreta H_2O_2 şi că lemnul conţine suficient fier pentru o posibilă implicare a sistemului Fe^{2+}-H_2O_2 în degragarea celulozei. Alte cercetări au indicat că celuloza este oxidată de fapt în timpul atacului fungilor putregaiului brun *Poria placenta* şi că acidul oxalic care este secretat de aceşti fungi reduce Fe^{3+} prezent normal în lemn la Fe^{2+}, forma activă a reactivului Fenton. S-a propus un mecanism descris în fig.20 pentru depolimerizarea celulozei de către fungii putregaiului brun şi s-a demonstrat degradarea celulozei marcate cu ^{14}C de către *Gloeophylium trabeum* printr-o membrana cu o limită de excluziune moleculară de 1000.

Depolimerizarea oxidativă iniţială a celulozei deschide structura pereţilor celulari din lemn astfel încât enzimele celulolitice şi hemicelulolitice să poată ajunge la substraturile lor în ciuda prezenţei ligninei.

Din cauză că fungii putregaiului alb secretă de asemenea H_2O_2 este interesant că ei nu depolimerizează oxidativ celuloza. O explicaţie ar putea fi ca ei posedă oxalat decarboxilaza, care descompune oxalatul, în timp ce fungii putregaiului brun aparent nu o fac.

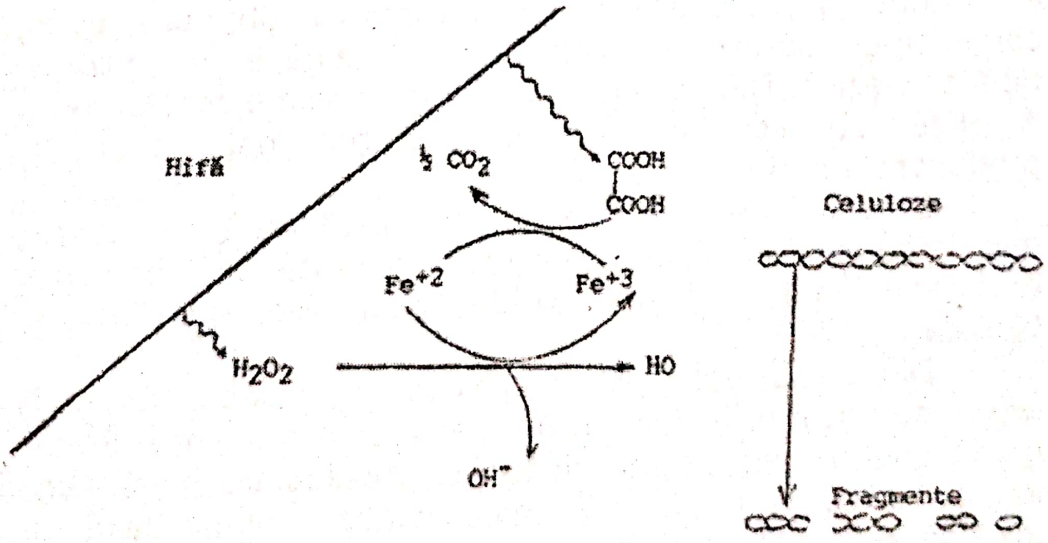


Fig.3.8 *Schemă ipotetică pentru degradarea oxidativă a celulozei de către fungii putregaiului brun*

Scanned with OKEN Scanner

3.2.2 Biodegradarea hemicelulozelor

3.2.2.1. Microorganisme şi enzime

Comparativ cu biodegradarea enzimatică a celulozei, biodegradarea hemicelulazelor a fost mai puţin studiată, deoarece glucoza, produsul degradării celulozei este mai valoroasă ca materie primă, faţă de compuşii de degradare a hemicelulozelor, care sunt mai neomogeni din punct de vedere chimic şi nu duc prin scindare hidrolitică la un singur produs.

Totuşi, hemicelulozele constituie componenta polizaharidică care se degradează cel mai uşor sub acţiunea microorganismelor. În general, enzimele incluse în procesul de hidroliză a hemicelulozelor sunt produse de aceleaşi microorganisme care degradează şi celuloza, cum ar fi fungiile: *Myrothecium verrucaria*, *Aspergillus oryzae*, *A. niger*, *A. Wentii*, *A. terreus*, *Coniphora cerebella*, *Trichoderma reesei*, *Pennicilium janthinellum* şi altele.

Experimentele privind conţinutul de enzime care degradează hemicelulozele efectuate pentru fungii: *Aspergillus niger*, *A. terreus* şi *Trichoderma viride*, au evidenţiat că toate preparatele enzimatice obţinute au în compoziţie alături de celulaze, glicozidaze şi enzime hemicelulazice. Dintre cele trei microorganisme considerate, *A. niger* se distinge printr-un potenţial mai ridicat de producere a hemicelulazelor.

Studiile de fracţionare au evidenţiat în cazul microorganismului *Aspergillus sp.*, existenţa unui complex enzimatic (fig.3.9) în care s-a identificat o gama variată de biocatalizatori.

Din aceste date, este posibil să se deosebească două grupe de enzime, în funcţie de masa lor moleculară. Prima grupă conţine enzime cu dimensiuni moleculare mari, cum ar fi: β-glucozidaza, aril-β-glucozidaza, manozidaza şi xilozidaza. A doua grupă include mananaza, celulaza şi xilanaza, care se caracterizează prin mase moleculare mai mici. Aceasta diferenţiere este corelată cu modul de acţiune a enzimelor.

Scanned with OKEN Scanner

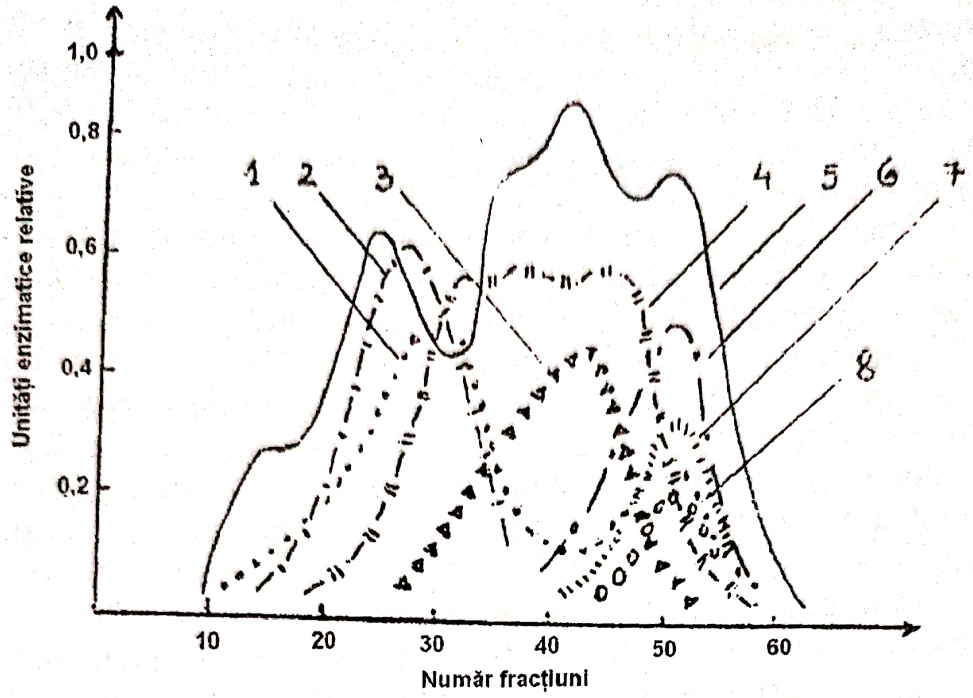


Fig.3.9 *Distribuţia activităţiilor enzimatice după fracţionarea pe gel permeabil (Sephadex G -75) în două coloane cuplate în serie. Volumul sistemului 1170 ml. Volumul fracţiunii colectate 27 ml. 1-celulază; 2-mananază;3-β-glucozidază; 4-aril-β- glucozidază etc.*

A doua categorie participă la degradarea structurilor polimere care pot fi uşor penetrate numai de molecule cu dimensiuni reduse. Prima grupă de enzime acţionează preferenţial asupra oligozaharidelor solubile rezultate în urma scindării macromoleculelor hemicelulozelor prin mecanisme ce vor fi discutate ulterior. Totodată, prin determinarea punctelor izoelectrice s-au evidenţiat eterogeneităţi ale unor componente ale complexului enzimatic (celulază, xilanază şi aril-β-glucozidază).

Rezultatele obţinute prin separare izoelectrică arata că majoritatea enzimelor investigate sunt proteine cu caracter acid, iar valoarea optimă a pH-ului este aprox. 4. Eterogeneitatea complexelor enzimatice a fost semnalată şi în cazul fungiilor *Trichoderma koningii* la care au fost identificate două endo-1,4-β-D-xilanaze care se diferenţiază prin mase molare (29.000 pentru xilanază 1 şi 18.000 pentru xilanază 2) şi puncte izoelectrice.

Fiecare din enzime scindează oligozaharide cu structură diferită din arabinoxilanul din paiele de ovăz, dar numai xilanaza 1 pune în libertate L-arabinoză şi D-xiloză.

Scanned with OKEN Scanner

Fungii *Trichoderma reesei* sintetizează cel puţin trei xilanaze cu mobilitate electroforetică diferită. Enzimele sunt glicoproteine care conţin 14 % hidraţi de carbon şi prezintă activitate faţă de xilanul insolubil din mesteacăn la pH = 4,0 -5,0. Din reacţia de hidroliză rezultă xiloză şi xilooligozaharide.

Producerea de enzime hemicelulazice este în funcţie de natura microorganismului şi a substratului pe care acesta se găseşte. Substraturile celulozice (Solka-Flok şi Avicel) asociate cu galactomanan constituie un mediu prielnic pentru stimularea fungiilor *Trichoderma viride* în formarea de xilanază. Creşteri semnificative ale activitaţiilor celulazelor şi hemicelulazelor au fost observate intr-o fermentaţie cu structuri mixte de *Trichoderma reesei* şi *Aspergillus wentii*, atunci când cel de-al doilea microorganism se inoculează după 15 ore. Sinteza enzimelor hemicelulazice poate fi stimulată de prezenţa unor substraturi specifice sau a unor produse cu caracter inductor. De exemplu o polizaharidă izolată din seminţe de *Tamarindus indica* s-a dovedit a fi convenabilă ca substrat pentru fungii *Aspergillus terreus*, în experimentele de producere a enzimelor celulazice şi hemicelulazice. Pe de altă parte, tiocelobioza şi tioxilobioza au manifestat efecte de stimulare sau diferenţiere a enzimelor cu acţiune celulazică şi hemicelulazică în cazul microorganismelor *Trichoderma harzianum*, *T. liqnorum* şi *Sporotrichum dimorphosporum*.

Unii compuşi aromatici (vanilina, guiacolul şi acidul p - cumaric) introduşi în mediile de cultura (concentraţii 1 mg/mL) în prezenta xilanului sau arabanului, suprimă complet sau inhibă creşterea microorganismului *Aspergillus japonicus*.

După cum este cunoscut, în multe plante xilanul există sub formă acetilată. Pentru o degradare completă a acestei polizaharide este necesară îndepărtarea grupelor acetil, reacţie care are loc sub acţiunea unor esteraze specifice. Astfel, s-a demonstrat că pentru hidroliza enzimatică completă a xilanului este necesară o acţiune sinergetică a esterazelor şi xilanazelor, fără de care ar fi scindate numai un număr limitat de legături.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.2.2. Mecanismul hidrolizei enzimatice a hemicelulozelor

Enzimele care acţionează asupra hemicelulozelor fac parte din categoria hidrolazelor şi sunt denumite enzime hemicelulolitice sau hemicelulaze. Aceste glicanihidrolaze degradează catenele principale ale poliozelor. Prin urmare, hemicelulazele tipice sunt : β - D - galactanaze, β-D - mananaze şi β- D-xilanaze. Din această grupă se exclud exoglicozidazele specifice cum ar fi: α– şi β–, xilozidaze. Aceste enzime sunt capabile să hidrolizeze nu numai glicozidele cu masă moleculară scăzută ci şi catenele scurte, şi să elibereze monozaharidele care reprezintă ramificaţii ale catenei principale hemicelulozice. Acţiunea glicozidazelor este necesară pentru a realiza hidroliza totală a hemicelulozelor până la monozaharide, deoarece enzimele menţionate acţionează sinergetic cu hemicelulazele.

Asemănător majorităţii enzimelor care degradează polizaharidele, hemicelulazele acţionează asupra substratului în două moduri: exo- şi endohidrolitic. O exoenzimă degradează poliozele prin separarea succesivă a unităţiilor mono- sau oligozaharidice, iar scindarea avansează în trepte, în mod obişnuit de la capătul nereducător al catenei polizaharidice. Endoenzimele acţionează într-o manieră statistică provocând o hidroliză multiplă care este însoţită de o scădere marcată a gradului de polimerizare a substratului. Polimerul este astfel degradat progresiv în fragmente mai scurte până la produse ce numai pot fi scindate (in mod obişnuit mono- şi dizaharide).

Căile prin care enzimele fungale acţionează asupra hemicelulozelor sunt prezentate în fig.3.10 şi cuprind următoarele etape: 1) atacul exoglicozidazelor ce precede pe cel al hemicelulazelor (xilanaze, galactanaze şi β-mananaze); au ca efect separarea ramificaţiilor cu deschiderea şi expunerea catenei de glican pentru reacţia ulterioară. In acest mod, degradarea va avea loc mai uşor, deoarece se reduce împiedicarea sterică provocată de catenele laterale; 2) acţiunea endohemicelulazelor asupra catenei de glican neramificat sau cu un grad redus de ramificare. Din aceasta reacţie pot rezulta şi oligozaharide

Scanned with OKEN Scanner

cu structură mixtă care ulterior sunt scindate atât de exoglicozidaze cât şi de endohemicelulaze.

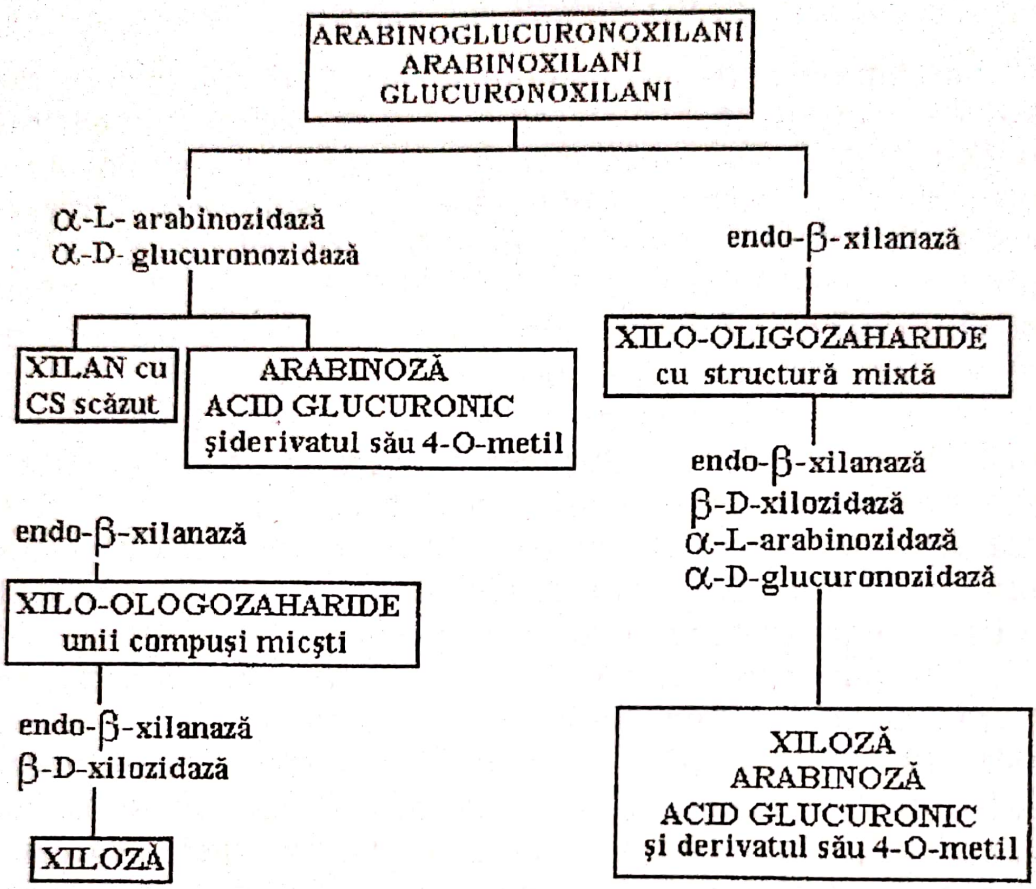


Fig. 3.10 a

Fungii ce provoacă degradarea lemnului secretă enzime capabile să hidrolizeze o varietate de substrate glicanice legate β-1-4, de tip manan sau xilan ca şi diferite glicozide. Enzimele corespunzătoare celor trei grupe de microorganisme ce produc degradarea lemnului par sa acţioneze similar sau asemănător şi altor microorganisme.

Endoglucanazele secretate de fungii putregaiului brun, alb şi moale acţionează aparent intâmplător producând produşi oligomerici dimeri şi cu grad mai mare de polimerizare.

Scanned with OKEN Scanner

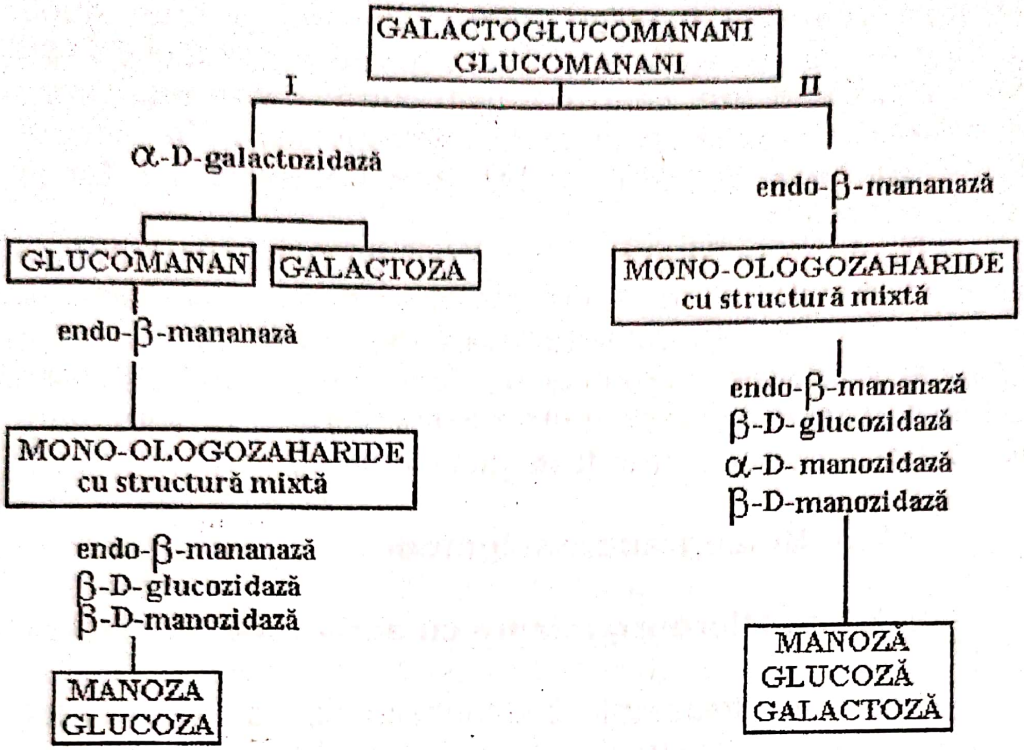


Fig. 3.10 b

Fig.3.10 *Modul de acţiune a enzimelor hemicelulazice asupra: a) arabinoglucuronoxilanilor, arabinoxilanilor/glucurono xilanilor; b) galactoglucomananilor;glucomananilor*

Oligozaharidele substituite cu acid uronic sunt produse din substraturi glucuronoxilanice. Nu au fost identificate enzime care sa catalizeze hidroliza legăturii xiloza - acid uronic. Din fungii putregaiului brun a fost purificată o mananază ce hidrolizeaza atât legătura manoză - (1-4) - glucoza cât şi legătura glucoza - (1-4) - manoză. Un complex enzimatic cu multiplă activitate glican şi glicozid hidrolitică a fost pus în evidentă în fungul putregaiului brun *Poria placenta*.

Cu excepţia acestui complex, care are o masă moleculară de 185.000, hemicelulazele (endoglicanazele) secretate de fungii ce provoacă degradarea lemnului au mase moleculare de 3-6. 10^{14} şi toate au un pH de acţiune acid.

Glucozidaze active asupra dizaharidelor derivate din hemicelulozele lemnului sunt produse de asemenea de fungi ce degradează lemnul, pe când exohidrolaze ale oligozaharidelor hemicelulozelor nu au fost evidenţiate.

Scanned with OKEN Scanner

O activitate hemicelulazică multiplă a fost găsită şi în filtratele culturilor fungilor putregaiului alb şi brun după cultivarea pe o varietate de substraturi. Producţia de hemicelulaze diferă pentru fungii putregaiului brun care manifestă o bună activitate hemicelulazică în timpul multiplicării pe zaharuri simple spre deosebire de fungii putregaiului alb.

Producerea de enzime pe medii de cultură pe bază de zaharuri simple, poate fi indusă ca răspuns la degradarea substratului datorită constituenţilor din pereţii hifelor, cum este cazul xilanazei produsă de *Stereum sanquinolentum*. Hemicelulazele fungiilor putregaiului moale *Chaetomium globosum* sunt aparent induse specific de substraturile lor.

3.2.3. Biodegradarea ligninei

3.2.3.1. Microorganisme cu activitate lignolitică

Datorita structurii tridimensionale a polimerului fenilpropanic, a diverselor legături carbon - carbon şi eterice între unităţile monomere fenilpropanice care nu sunt hidrolizabile rapid, lignina este considerabil mai rezistentă la degradarea microbiana în comparaţie cu polizaharidele şi alţi biopolimeri naturali. Cu toate acestea, *Basidioinycetele* putregaiului alb cum ar fi *Coriolus versicolor*, *Phanerochaete chrysosporium* şi *Phlebia radiata* au fost găsite ca microorganisme tipice de degradare a ligninei. Principalele grupe de microorganisme care degradează lignina sunt prezentate în tabelul 3.1.

Din datele de literatură rezultă că pentru biodegradarea ligninei sunt recomandate fungiile putregaiului alb, care însă se diferenţiază între ele prin capacitatea de biotransformare a componenţilor chimici principali ai lemnului.

Astfel, unele dintre microorganisme pot consuma în mod egal atât polizaharidele şi lignina în timp ce altele degradează mai rapid acest din urmă constituent. Pe de alta parte, s-a constatat ca acelaşi microorganism nu poate acţiona eficient asupra ligninei din toate categoriile de materiale vegetale, fapt pentru care este necesară utilizarea unor tulpini specifice pentru a realiza o degradare maxima a polimerului aromatic.

Scanned with OKEN Scanner

Tabel 3.1 *Microrganisme care degradează lignina*

Microorganisme	Substrat	Metoda de apreciere a gradului de biodegradare
ACTINOMYCETE		
Nocardia	lignina sintetică	I
Streptomyces	tulpini de porumb ţesut floematic de conifere	I
FUNGI IMPERFECŢI		
Fusarium	lignina sintetică	II
Paulospora	blocuri de lemn	III
Paecilomyces		
ASCOMYCETES	blocuri de lemn, lignina sintetică, tulpini de porumb	III
Chaetomium		
BASIDOMYCETES		
Collybia /Mycena	sol de pădure	III
Coriolus	blocuri de lemn	III
Phanrochaete		I
Lentinus, Pleurotous		III
Gloeophyllum	lemn	IV
Poria		I
Coniophora	lignina sintetică	

I - transformarea ligninei marcate ^{14}C în $^{14}CO_2$;
II - creşterea pe lignină;
III - bilanţul de masă bazat pe determinarea gravimetrică a ligninei; IV - analize chimice structurale.

In ultimii zece ani, chimia şi biochimia biodegradarii ligninei de către *Basidiomycetele* putregaiului alb au avansat mult pe două căi complementare: 1) analiza chimica a protoligninei degradate şi 2) elucidarea mecanismului de degradare a compuşilor model pentru structura ligninică.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.3.2. Biochimia degradării lighinei

Transformările chimice produse în procesul de biodegradare sunt complicate, pe de o parte datorită acţiunii particulare a fiecărui microorganism, iar pe de altă parte datorită faptului că cea mai mare parte din legăturile din lignină nu sunt hidrolizabile,fragmentarea majorităţii polimerilor naturali fiind hidrolitică. Cercetările întreprinse asupra fungiilor putregaiului alb au relevat că procesul de degradare este oxidativ, că sistemul ligninolitic este nespecific, că nu este indus de lignină şi că depolimerizarea nu este o etapă iniţială obligatorie. Enzimele fenoloxidazice (lacaza şi peroxidaza) au fost considerate ca responsabile în procesul degradării, ulterior, fiind incluse şi celobiozochinonoxidoreductaza şi NAD (P) H: chinonoxidoreductaza, ceea ce a permis şi explicarea unor aspecte contradictorii în degradarea ligninei. Astfel, se cunoaşte ca lacaza poate polimeriza alcoolul coniferilic până la lignină, proces care decurge prin intermediul chinonelor şi radicalilor fenoxi. Celobiozo- chinonooxidoreductaza, în prezenţa celobiozei reduce chinonele şi radicalii fenoxi prevenind astfel procesul de polimerizare. În acest fel se explică şi necesitatea prezenţei unei surse de tip hidrat de carbon drept cosubstrat în biodegradarea ligninei. De asemenea, enzimele de tipul lacazei oxidează acizii vanilic, vaniloil - formic şi guiacilpiruvic cu formarea de dioxid de carbon.

Analizele chimice ale ligninelor din lemnul degradat au indicat scăderea remarcabilă a conţinutului în grupe metoxil şi ale substructurilor β-O-4 şi creşterea conţinutului în oxigen, în grupe carboxilice alifatice şi aromatice (mai ales benzoice). In timpul acestor procese parţiale şi secvenţiale de degradare a ligninei rezultă compuşi micromoleculari solubili. Produsele aromatice izolate din lemnul degradat şi mediile de cultură de la fungiile cultivate pe lignine separate au fost: acizii vanilic, ferulic, siringic, p - hidroxibenzoic, p-hidroxi-cinamic şi 3 - metoxi - 4 – hidroxi-fenilpiruvic; vanilina, aldehidele coniferilică, siringică, p-hidroxicinamică, guiacil glicerina, eterul său β-coniferilic, etc. Microorganismele solului care includ bacterii, drojdii şi fungii asimilează uşor aceşti compuşi. Din

Scanned with OKEN Scanner

analiza datelor de literatură se pot sistematiza următoarele secvenţe de reacţie în degradarea ligninei:

1-demetilarea cu formarea structurilor o-difenolice:

Eterii de tipul $ArOCH_3$ sunt rezistenţi la atacul hidrolitic şi majoritatea fungiilor şi bacteriilor atacă oxidativ aceste produse prin intermediul unei oxigenaze pentru a genera fenolii corespunzători:

$$ArOCH_3 + O_2 + 2[H] \rightarrow H_2O + [ArOCH_2OH] \rightarrow ArOH + CH_2O$$

In fluidul extracelular al culturilor lignolitice de *P.chrysosporium* s-a identificat o enzimă care eliberează metanolul din lignină şi o-metoxifenoli via oxidare fenolică, iar ulterior s-a evidenţiat modul în care se metabolizează produsul acestei reacţii de scindare.

2- hidroxilarea la C_2 al nucleelor aromatice

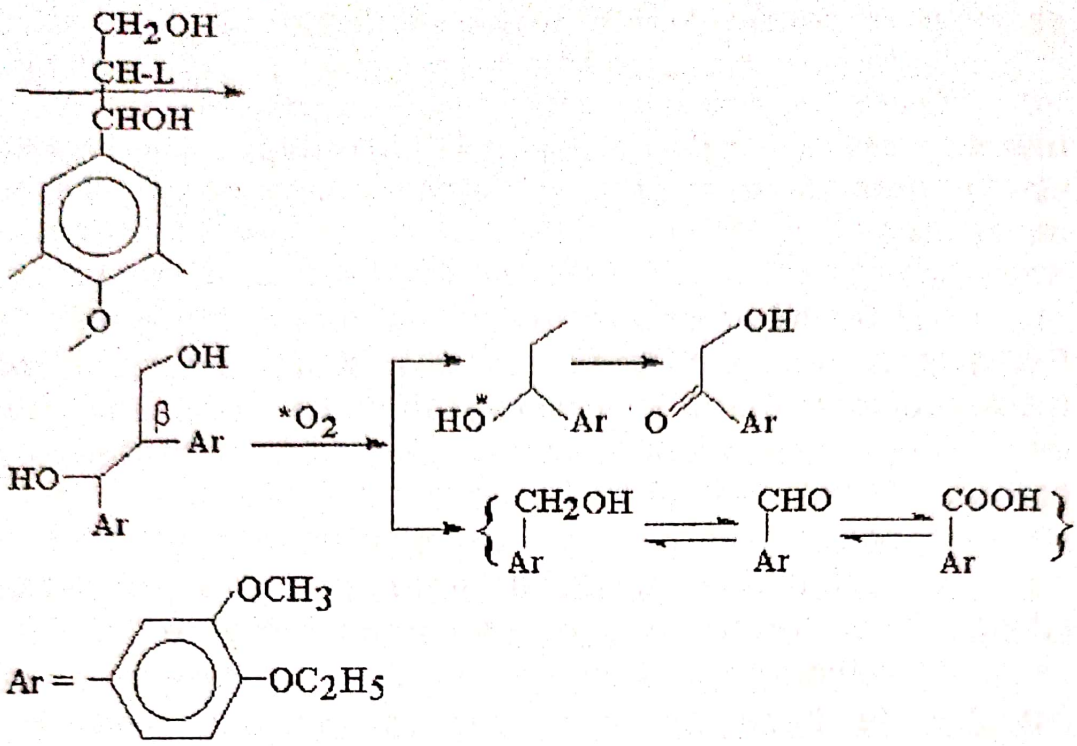
3- scindarea nucleelor aromatice o-şi m-hidroxil substituite cu formarea de grupe carboxil alifatice

4- scindarea legăturilor C_α - C_β - din catena laterală (reacţie de bază din care rezultă produse alifatice şi aromatice).

După unele ipoteze se consideră că asemenea reacţii au loc sub acţiunea enzimelor dioxigenaze care participă la scindarea legăturilor C_α-C_β din ciclurile cumaronice, arilgliceril - arileterice si/sau aromatice. Oxidarea legăturilor C_α-C_β cu formarea unei grupe carbonil la C_α şi demetilarea nucleelor aromatice par a fi reacţii absolut necesare pentru ruperea legăturilor carbon - carbon din lignină. De asemenea se consideră că trebuie să existe enzime care catalizează fragmentarea legăturii C_α-C_β din catena laterală a unităţii fenil - propanice. Astfel, s-a formulat ipoteza conform căreia pentru degradarea ligninei este esenţială o oxidare nestereospecifică, urmată de o alta stereospecifică la nivelul catenei laterale, schema 1.

Pe baza datelor obţinute la degradarea compuşilor model ai ligninei de către *P.chrysosporium* s-a stabilit că hidroxilarea la C_β are loc simultan cu, sau după scindarea legăturii C_α-C_β şi formarea unei aldehide la C_α. Utilizarea în studiile de biodegradare a compuşilor marcaţi cu tritiu în poziţiile α şi β ale catenei laterale a evidenţiat că aceste poziţii sunt foarte mult afectate (până la 20 - 30 %) prin reacţii radicalice catalizate de lacază şi peroxidază.

Scanned with OKEN Scanner



Schema 1

Aceste enzime catalizează separarea unui electron de la grupele hidroxil fenolice atât din compuşii model, cât şi din lignină producând radicali fenoxi care suferă o varietate de reacţii în plus faţă de demetoxilare. Astfel, prin acţiunea acestor enzime se formează grupele α-carbonilice. Importanţa oxidării la C_α este legată de reducerea complexităţii sterice a polimerului ligninic, care devine astfel mai accesibil atacului enzimatic. Lacaza şi peroxidaza pot oxida în poziţia α din unităţile structurale fenolice.

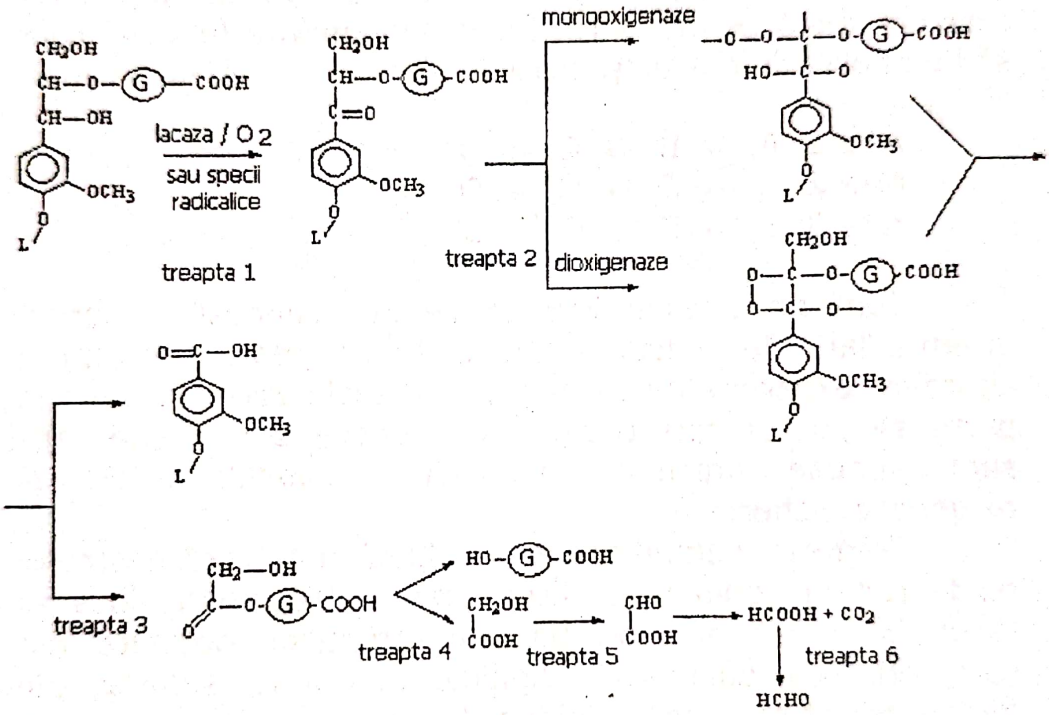
Aceste rezultate arată că descompunerea ligninei de către fungii putregaiului alb ar fi iniţiată de scindarea simultană atât a catenei laterale, cât şi a nucleelor aromatice din polimerul ligninic.

O altă ipoteză consideră existenţa unei dioxigenaze în fungii putregaiului alb care ar cataliza oxigenoliza legăturii C_α-C_β cu grupele deja formate prin reacţii radicalice nestereospecifice. Ipoteza presupune acţiunea nestereospecifică a sistemelor lacază /O_2, peroxidază/ HO• sau a altor specii radicalice de ex. anionul superoxid, produse de alte sisteme enzimatice, care sunt mult mai avantajoase decât cele stereospecifice în atacul structurilor

Scanned with OKEN Scanner

asimetrice din polimerul aromatic. In favoarea acestui mecanism s-au adus următoarele dovezi:

- conţinutul de grupe α-carbonilice este mai mare în lignina degradată de fungii putregaiului alb, decât în cea din lemnul sănătos;
- lignina degradată se caracterizează printr-un conţinut ridicat de acid vanilic legat ;
- în cazul compuşilor model de tipul eterului guiacil-glicerol-β-guiacilic/fenilcumarone şi pinorezinol, fungii putregaiului alb scindează legătura C_α-C_β, cu formare de acid vanilic, schema 2.



Schema 2

Conform acestei scheme, gruparea alcool benzilică din lignina este oxidată mai întâi enzimatic sau neenzimatic la cetone corespunzătoare. Apoi catena laterală este scindată între poziţiile C_α–C_β, prin intermediul mono- sau dioxigenazelor în prezenţa oxigenului molecular (treapta 2).

Astfel rezultă lignina degradată ce conţine ca unitate finală acidul vanilic sau acidul glicoilvanilic care apoi pot fi eliberaţi prin hidroliză (trepta 3). Acizii alifatici şi aromatici simplii sunt ulterior metabolizaţi în natura de multe

Scanned with OKEN Scanner

microorganisme. Aldehida formică s-ar putea forma din grupa hidroximetil a substratului ligninic după oxidarea acidului glicolic la acid glioxalic (treapta 4) şi apoi la acid formic şi CHOCOOH (treapta 5) de către glicolatoxidază şi peroxidază/H_2O_2. Acidul formic poate fi redus la aldehidă în prezenta $NADH_2$ (treapta 6).

Astfel, reacţiile de biodegradare a ligninei pot avea loc cu participarea unui complex enzimatic alcătuit din fenoloxidaze (I), oxigenaze (II) şi hidrolaze (III), schema 3.

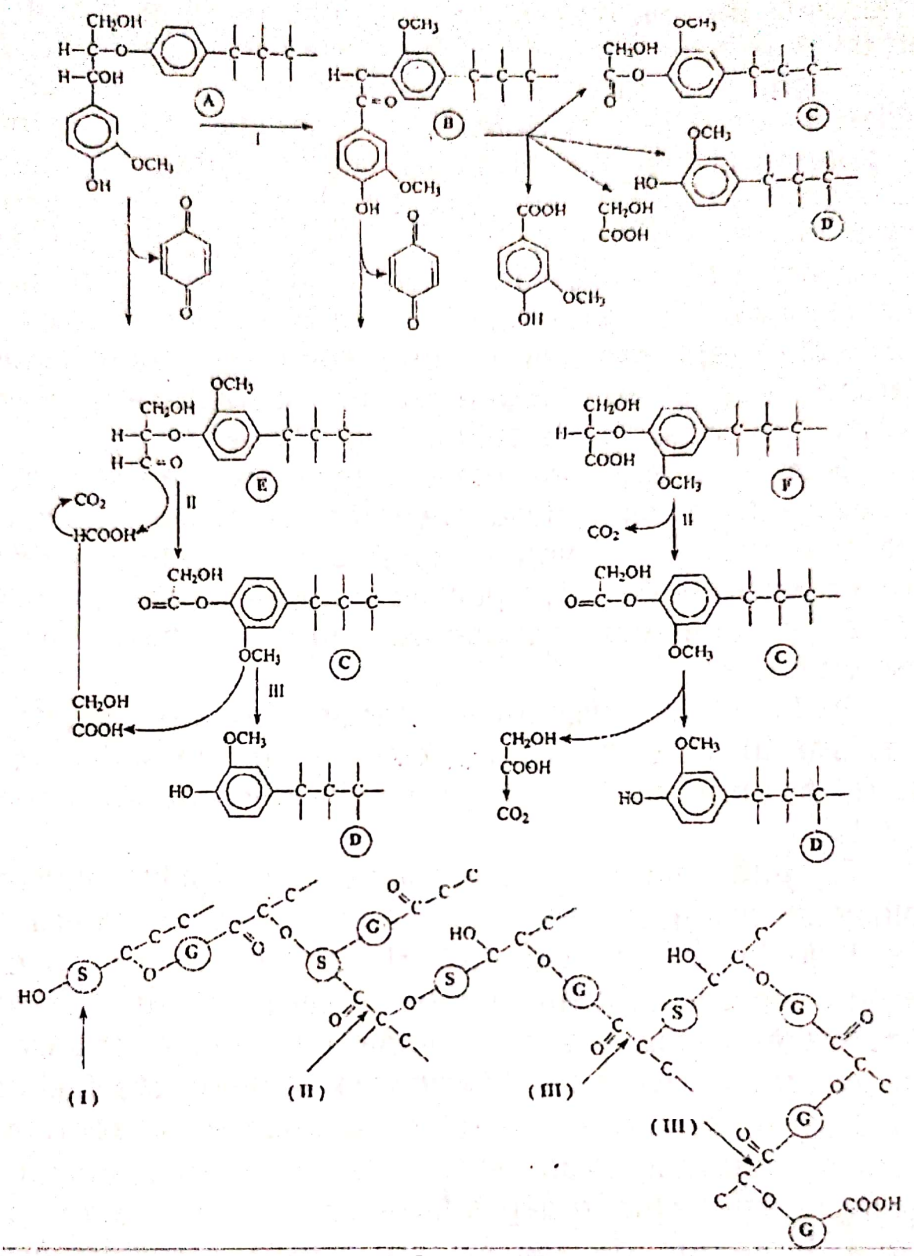
In aceste condiţii, pentru degradarea structurilor guiacil-gliceril-β-guaiacil eterice sunt posibile trei trepte pentru fiecare rută până când scindarea legăturii arileterice este completă pentru a regenera altă unitate fenolică care să fie implicată în acelaşi proces.

ruta 1 A → B → C → D
ruta 2 A → E → C → D
ruta 3 B → F → C → D

Conform acestei ipoteze se pot cunoaşte a priori intermediarii de reacţie astfel încât se poate proiecta o abordare experimentală a degradării enzimatice. Pe de altă parte se pot preciza poziţiile vulnerabile din lignină care sunt supuse atacului enzimelor fenoloxidaze (I) şi oxigenaze, schema 3.

Progrese semnificative în elucidarea biochimismului biodegradarii ligninei de către fungii putregaiului alb s-au făcut în ultimii ani pe baza informaţiilor obţinute din caracterizarea polimerului ligninic degradat, separat din lemnul tratat cu fungi, din identificarea produselor cu masă moleculară scăzută rezultate din materialul biodegradat şi din elucidarea căilor de biotransformare a compuşilor model ai ligninei. Astfel, degradarea macromoleculelor de lignină de către fungii putregaiului alb *Phanerochaete chrysosporium* include două căi majore: ruperea legăturii C_α - C_β din catenele laterale şi scindarea oxidativă a nucleelor aromatice.

Scanned with OKEN Scanner



Schema 3

Prima reacţie a fost demonstrată prin identificarea unor derivaţi ai acidului benzoic, alcool benzilic şi aldehida benzoică ca produse de degradare fungală a ligninei şi a compuşilor model ai acesteia. Enzima care catalizează această reacţie acţionează în prezenţa peroxidului de hidrogen, fiind deci o peroxidază, denumita ligninază. Folosind cromatografia de schimb ionic a fost posibilă separarea şi caracterizarea enzimei care are o masă

Scanned with OKEN Scanner

moleculară de cca. 40.000 daltoni, conţine 15 % hidraţi de carbon şi un hem protoporfirinic în care este prezent fierul.

Ligninaza catalizează şi alte reacţii cum ar fi: oxidarea acoolilor benzilici la aldehide sau cetone, hidroxilarea grupei metilen benzenice scindarea intradiolică a fenilglicolilor şi oxidarea structurilor stiril la fenil glicoli. De asemenea, s-a constatat ca enzima catalizează oxidarea 1,4 -dialcoxi-benzenilor la alcanolii corespunzători şi p-benzochinone. în toate aceste conversii s-au stabilit ca intermediari aril radicalii cationi, ceea ce poate explica diversitatea substraturilor şi a produselor formate nu numai de către ligninază ci şi de culturile lignolitice.

Studiile cinetice ale reacţiei enzimatice au relevat că ligninaza este o peroxidază adevărată şi că ea acţionează printr-un mecanism "ping - pong" care include o oxidare iniţiala a enzimei de către perodidul de hidrogen, iar forma oxidată a acesteia acţionează apoi oxidativ asupra substratului.

Pe baza celor discutate anterior se poate imagina un mecanism în care se evidenţiază modul de inducere şi acţiune a unor enzime implicate în degradarea ligninei (fig.3.11).

O altă enzimă, celobiozochinon oxidoreductaza catalizează oxidarea celobiozo-δ-lactonei cu transferul de elctroni de la chinone sau radicali fenoxi. Enzima nu este necesară pentru degradarea ligninei, dar previne polimerizarea fenolilor şi acumularea chinonelor produse de fenoloxidaze. In acest fel degradarea ligninei este facilitată indirect prin blocarea reacţiilor secundare şi reducerea chinonelor potenţial inhibitoare. Prezenţa acestei enzime în ciclul de reacţii inclus în degradarea ligninei ar putea explica şi rolul hidraţilor de carbon în aceste transformări şi comportarea contradictorie a unor oxidaze.

Pe de altă parte, în funcţie de modul în care se poate regla activitatea enzimelor se pot realiza atât procese de depolimerizare cat şi de polimerizare. Acestea din urma, sunt mai evidente în mediile lipsite de celuloză şi confirmă astfel importanţa prezenţei unui cosubstrat de tip hidrat de carbon alături de lignină pentru a realiza transformarea dorită.

Glucozoxidaza, o altă enzimă care ia parte la metabolizarea hidraţiior de carbon, pare a fi de o

Scanned with OKEN Scanner

importanţă deosebită, deoarece poate furniza apa oxigenată necesară degradării ligninei:

Glucoza → 2-cetoglucoza + CO_2
(în prezenţă de Glucoz-2-oxidaza)

In aceste condiţii, glucozoxidaza cooperează cu celelalte enzime conform datelor de literatură. Ansamblul datelor prezentate evidenţiază complexitatea procesului de biodegradare a ligninei.

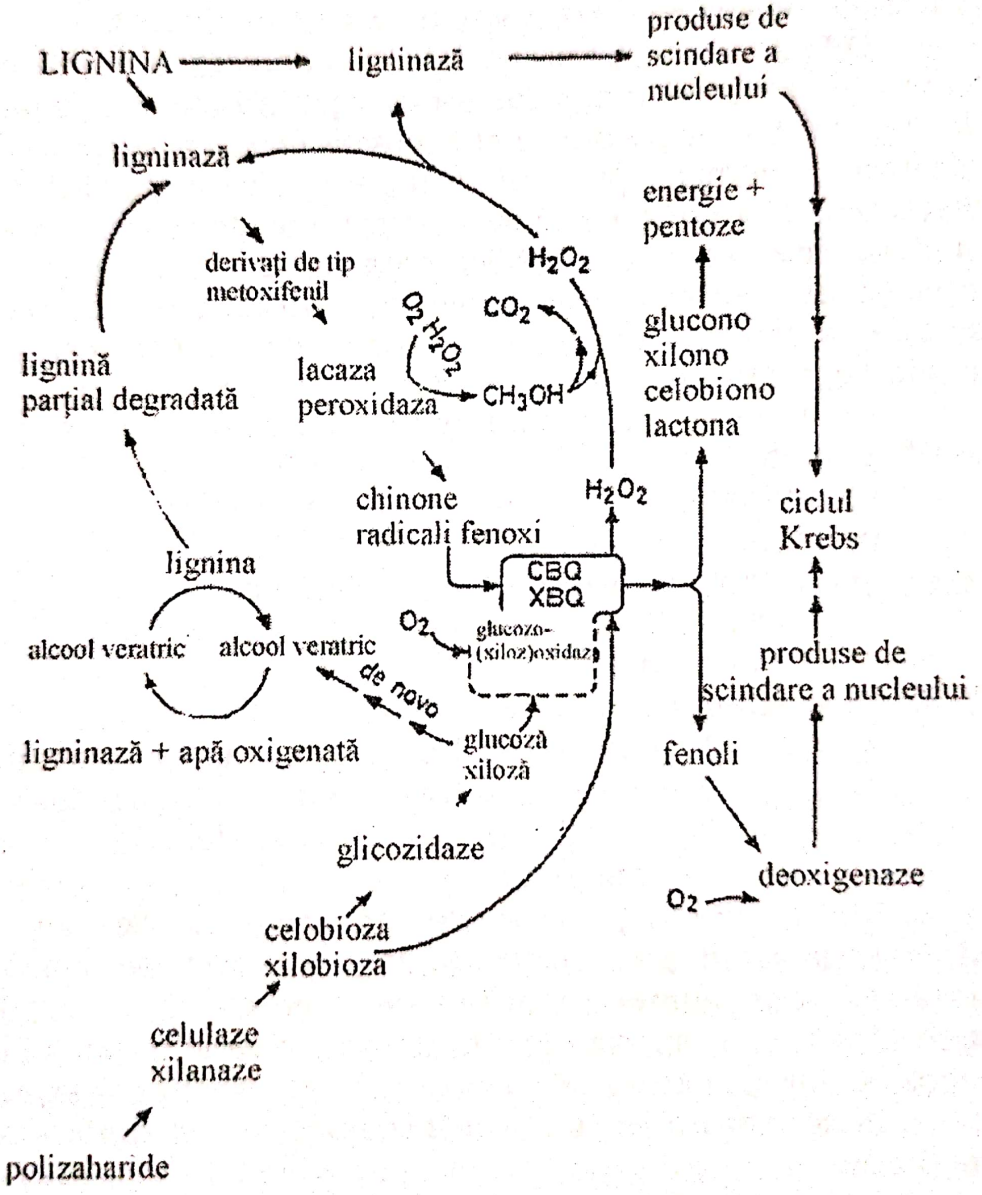


Fig.3.11 *Schema unor mecanisme incluse în degradarea ligninei*

Scanned with OKEN Scanner

IV. MATERIALE ANTISEPTICE PENTRU PROTECŢIA LEMNULUI

Necesitatea protecţiei lemnului a existat dintotdeauna. Informaţii privind metodele şi produsele utilizate găsim încă din antichitate, de la vechii greci, romani, chinezi. Eforturile lor au fost inevitabil sortite eşecului, datorită faptului că nu se cunoşteau cauzele degradării lemnului, iar simpla utilizare a apei sărate şi a diferitelor uleiuri de protecţie, s-a dovedit ineficientă.

Odată cu revoluţia industrială şi cererea crescută de lemn – ca material major de construcţie, problemele legate de necesitatea asigurării unei protecţii efective au putut fi rezolvate numai prin investigarea fizico-chimică a materialului lemnos considerat drept compozit, relevarea modului de acţiune a microorganismelor în lemn şi înţelegerea interacţiunilor dintre substanţele chimice biocide, substratul reprezentat de lemn şi microorganismele implicate în biodegradare.

In general, dăunătorii naturali ai lemnului se pot clasifica după cum urmează:

a) animale;
b) insecte;
c) dăunători vegetali:
   - bacterii
   - mucegaiuri
   - ciuperci, acţionând ca:
     1. Agenţi ai putrezirii lemnului în picioare
     2. Agenţi ai putrezirii lemnului în depozite
     3. Agenţi ai putrezirii lemnului din construcţii.

Dintre aceştia, bacteriile şi mucegaiurile au o importanţă secundară, iar agenţii de putrezire a lemnului în picioare, apar numai parazitar pe arborele viu. Ceilalţi factori însă, şi în special agenţii de putrezire ai lemnului în depozite şi în construcţii de lemn, provoacă pagube uriaşe.

După natura acţiunii lor substanţele antiseptice se împart în:

a) Insecticide – distrug insectele.
b) Ovicide – distrug ouale insectelor.
c) Fungicide – distrug ciupercile.
d) Ierbicide – distrug ierburile.

Scanned with OKEN Scanner

După compoziţia chimică avem:

a) antiseptice organice;
b) antiseptice anorganice;
c) antiseptice combinate.

În funcţie de metodele de aplicare, agenţii de protecţie a lemnului pot fi împărţiţi în următoarele grupe:

a) Uleiuri obţinute din gudron de huilă (creozot).
b) Uleiuri obţinute din gudron de lignit.
c) Alţi agenţi uleioşi.
d) Preparate pe bază de clornaftalină.
e) Preparate de uleiuri şi săruri, emulsii.
f) Fluoruri ale metalelor alcaline.
g) Sare tip U (nevolatilă), sare tip UA.
h) Compuşi ai zincului.
i) Clorură mercurică.

Pentru alegerea agenţilor de protecţie ai lemnului de o importanţă hotărâtoare sunt următorii factori:

a) Special lemnului.
b) Umiditatea şi starea de sănătate a lemnului.
c) Felul utilizării.
d) Gradul de periclitate al materialului.
e) Metodele de impregnare.

4.1. Mecanismul de acţiune a antisepticelor asupra dăunătorilor naturali

Ciupercile care provoacă degradarea lemnului prin albăstrire, putrezire albă, putrezire brună, acoperindu-l cu diferite mucegaiuri, cauzează lemnului importante pagube.

În privinţa acţiunii antisepticelor asupra celulelor vii, au fost emise numeroase ipoteze.

Unele din acestea au stabilit că acţiunea substanţelor care opresc dezvoltarea ciupercilor, începe înainte de a fi distrusă protoplasma celulelor vii. Acest fenomen se poate explica prin faptul că substanţele toxice, inactivează vitaminele necesare activităţii vitale a organismelor; inactivează enzimele specifice, impiedică mersul normal al produselor de oxidare sau, invers, oxidează zaharurile sau alte surse de energie, ducând la uciderea ciupercilor prin înfometare.

Alte ipoteze explică sporirea toxicităţii antisepticelor prin introducerea unui grup asimilabil în molecula acestora.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel prin combinarea grupelor toxice din antiseptice cu grupe nutritive, se măreşte toxicitatea antisepticelor deoarece, acestea pot să străbată mai uşor în protoplasma celulelor. Astfel, grupele nutrtive organice sau anorganice, conţinând azot sau derivaţi ai hidraţilor de carbon sunt folosite de ciuperci pentru nutriţie, în timp ce grupele toxice puse în libertate, exercită o acţiune toxică foarte intensă.

4.2. Noţiuni de bază privind antisepticele

Doză limită; coeficient de toxicitate

Doza limită (P min %) reprezintă cantitatea minimă a soluţiei apoase de antiseptic cu care este impregnat lemnul pentru a nu fi infestat de ciuperci.

P min, % = masa antisepticului uscat x 100 / masa lemnului uscat

Dozele limite ale fluorurii de sodiu (luată ca etalon) pure, depind de natura mediului de cultură şi au diferite valori. În prezent se ia ca etalon doza limită a fluorurii de sodiu P min = 0,65 %, stabilită în condiţii normale, şi serveşte pentru comparaţii la determinarea toxicităţii altor antiseptice.

Raportul dintre doza limită a fluorurii de sodiu pure, antiseptice şi doza limită a unui alt antiseptic se notează cu K. *Coeficientul de toxicitate* se exprimă prin relaţia:

K= P min % NaF / P min % A,

- unde P min % NaF = 0,65, iar A este antisepticul şi arată de câte ori este mai toxic sau mai puţin toxic un antiseptic decât fluorura de sodiu.

Dacă doza limită de antiseptic arată ce cantitate de antiseptic (în % faţă de masa absolută a lemnului) trebuie consumată pentru ca să se confere lemnului o rezistenţă suficientă la putrezire, valoarea inversă – adică toxicitatea – arată ce cantitate de lemn absolut uscat (în Kg) poate să aibă rezistenţă la putrezire, atunci când pentru impregnarea lui se consumă 1 Kg de antiseptic.

Condiţii generale

Antisepticele ca atare, folosite ca agenţi de protecţie a lemnului trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

a) să aibă un efect toxic împotriva dăunătorilor vegetali şi animali

Scanned with OKEN Scanner

b) odată introduşi în lemn să-şi păstreze timp cât mai îndelungat eficacitatea, adică proprietatea de spălare şi evaporare a antisepticului să fie cât mai redusă
c) să aibă o bună capacitate de pătrundere în lemn
d) să nu aibă efecte vătămătoare asupra omului şi animalelor
e) preţul de cost cât mai redus
f) să posede o valoare cât mai mică a dozei limită şi o valoare mare a toxicităţii
g) să nu provoace corodarea metalelor
h) să poată fi întrebuinţat sub formă de soluţii
i) între agentul de protecţie şi materialele aplicate ulterior pe lemn (adezivi, lacuri, vopsele, cauciuc, etc), să existe compatibilitate
j) să nu mărească capacitatea de aprindere a lemnului iar în anumite împrejurări să aibă chiar un efect ignifug
k) să fie inodore
l) să nu confere lemnului din construcţii alte culori nedorite.

Până în prezent, nici unul dintre antisepticile existente nu satisface în întregime condiţiile enumerate mai sus. De aceea, pentru protejarea lemnului, în funcţie de direcţia de utilizare trebuie să se întrebuinţeze două sau mai multe tipuri de antiseptice din următoarele grupe:

a) solubile în apă pentru aplicarea pe lemn utilizat în construcţii ferite de efectul direct al apei
b) insolubile în apă pentru aplicarea pe lemnul folosit în construcţii supus acţiunii directe a apei

4.3. Substanţe chimice antiseptice

4.3.1. Antiseptice organice

a) Antiseptice organice insolubile în apă. Aceste antiseptice se folosesc cu rezultate bune după procedeul băilor calde şi reci sau în instalaţii de impregnare sub presiune.

Scanned with OKEN Scanner

Creozotul se obţine prin distilarea fracţionată a gudronului de huilă. Din aceste distilate se separă creozotul prin extragere cu NaOH, precipitare cu acizi şi distilare. Creozotul este un amestec de hidrocarburi aromatice, fenoli, crezoli şi combinaţii heterociclice. Se prezintă sub formă de ulei vâscos, cu miros puternic, iritant. Este un antiseptic cu un pronunţat caracter fungicid şi mai redus ca insecticid. Creozotul, datorită proprietăţilor sale (ulei vâscos) se fixează bine pe lemn, nu este volatil şi este greu spălat. Creozotul se foloseşte la impregnarea traverselor şi a stâlpilor de telecomunicaţii.

Uleiul de antracen se obţine tot la distilarea fracţonată a gudronului de huilă la o temperatură de 300-400 ^{o}C. Este un lichid brun-închis cu miros pătrunzător. Are doza limită de 1,3 %, coeficient de toxicitate 0,5. Este un antiseptic cu toxicitate mare. Uleiul de antracen are aceleaşi însuşiri şi se foloseşte în aceleaşi condiţii ca şi creozotul.

Carbolineul. Se obţine prin clorurarea la cald a uleiului de creozot sau a uleiului de antracen. Are însuşiri antiseptice mai bune decât creozotul. Se întrebuinţează la protecţia lemnului prin metoda de aplicare superficială având o mare putere de acoperire. Mai bine acţionează când se adoptă procedeul imersării în lichidul protector sau prin procedeul Ruping, caz în care peste aerul injectat în lemn la 0,5-4 at se presează carbolineul la 6-8 atm. Prin destindere excesul de antiseptic este eliminat din cavităţile lemnului de aerul comprimat, rămânând numai carbolineul care înveleşte pereţii interiori.

Uleiul verde. Se obţine la prelucrarea produselor petroliere. Pătrunde în lemn mai uşor decât creozotul şi are un miros mai puţin pătrunzător.

Gudronul de şisturi se obţine prin distilarea uscată a şisturilor bituminoase. Sub raportul toxictăţii se apropie de uleiul de creozot de huilă şi se recomandă ca înlocuitor al acestuia şi al uleiului de antracen.

Creozotul de turbă are calităţi antiseptice bune şi se foloseşte la impregnarea traverselor de cale ferată.

Creozotul din lemn se obţine prin distilarea uscată a lemnului în vase închise, în absenţa aerului. Are coeficientul de toxicitate 0,2. Sărurile alcaline ale unor fracţiuni de creozot prezintă toxicitate foarte mare. Se

Scanned with OKEN Scanner

foloseşte prin metoda pensulării la protecţia ambarcaţiunilor de lemn.

Uleiurile de gudron se obţine la semicocsificarea cărbunelui prin adăugarea uleiului mediu de ulei parafinos. Este recomandat ca antiseptic al lemnului.

Triclornitrometan (CCl_3NO_2). Este un produs ce se obţine prin clorurarea destructivă a acidului picric cu clorură de var. Se utilizează la dezinfectarea încăperilor împotriva ciupercilor de casă, doza recomandată fiind de 0,2 mL la 1 m^3 de aer.

Dinitrofenolul ($HOC_6H_3(NO_2)_2$). Este un antiseptic foarte puternic având proprietăţi fungicide superioare, are o putere de colorare accentuată, pătrunde activ în lemn şi odată pătruns, se spală greu. La temperaturi de 20°C şi concentraţie mare, pătrunde mai adânc în lemn decât la temperaturi ridicate şi concentraţie slabă. Doza limită este 0,24-0,25 iar coeficientul de toxicitate 2,7. Fiind foarte toxic se foloseşte cu multă precauţie şi anume numai sub formă de adaosuri la fluorura de sodiu, în antiseptice combinate (mixte) ca: urolit, triolit, etc., precum şi în paste şi soluţii antiseptice, în proporţie de până la 10 % din cantitatea de fluorură de sodiu. Întotdeauna i se adaugă catbonat de sodiu, care îl transformă în derivat sodic. Este foarte toxic pentru căile respiratorii şi este folosit pentru tratarea lemnului destinat unor produse ce urmează a fi îngropate în pământ.

Răşina fenolică volatilă, se obţine ca deşeu la fabricarea fenolului. Este o substanţă cu toxicitate redusă având doza limită 3,5 şi coeficientul de toxicitate 0,2. În compoziţia ei intră substanţe antiseptice puternice (5 % fenol şi 3-5 % oxidifenil, rezorcină, etc.). În soluţii de conc. 15 % se utilizează pentru tratarea superficială a lemnului uscat sau semiuscat.

Fenolul (C_6H_5OH) are doza limită 2,2-1,3 şi coeficientul de toxicitate 0,3-0,5. Nu este utilizat la impregnarea lemnului deoarece este volatil şi se spală uşor cu apă. Se aplică pentru protecţia temporară a lemnului contra albăstririi în soluţie de 2 %.

Crezolul ($C_6H_4(CH_3)OH$). O-crezolul, m-crezolul şi p-crezolul se găsesc în gudroanele cărbunilor de pământ din care se obţin în amestec. Crezolul (amestecul de izomeri) se foloseşte ca antiseptic, de obicei sub formă de emulsie,

Scanned with OKEN Scanner

într-o soluţie de săpun (lysol, creolină). Are însuşiri bactericide mai puternice decât fenolul, având doza limită 2,2-1,3 şi coeficientul de toxicitate 0,3-0,5. Pentru dezinfectări, soluţia de lucru are concentraţii de 1-2 %.

b) Antiseptice organice solubile în apă

Dinitrofenolatul de sodiu $C_6H_3(NO_2)_2ONa$. Se prepară prin adăugarea de sodă calcinată la dinitrofenol într-o proporţie de 1:3. Compusul se dizolvă în apă dând o conc. 18,6 % la temperatura de 50 ^oC şi se foloseşte ca antiseptic puternic datorită dozei limite de 0,24-0,3 şi a coeficientului de toxicitate de 2,6. La conservarea lemnului se utilizează sub formă de soluţii apoase de 1-4 %. Participă împreună cu fluorura de sodiu la prepararea antisepticilor combinate şi a pastelor antiseptice.

Dinitrofenolatul de calciu, se obţine prin acţiunea carbonatului de calciu asupra dinitrofenolului. Este mai toxic decât dinitrofenolatul de sodiu şi de aceea este interzisă întrebuinţarea lui pentru tratarea lemnului utilizat în construcţii de clădiri, indiferent de destinaţie.

Fenil fenolatul de sodiu C_6H_5- C_6H_4ONa, se obţine din oxidifenil tehnic (insolubil în apă) prin tratarea acestuia cu sodă caustică în soluţii apoase. Are doza limită aproximativ 0,35 şi coeficientul de toxicitate 2,0. Se utilizează sub formă de soluţii de concentraţie 2-3 % sau la concentraţie mărită (5-10%) după procedeul "tratarea intensă cu substanţe antiseptice la umed". Având în vedere capacitatea redusă de pătrundere a antisepticului în lemn, este indicat procedeul de impregnare prin băi calde şi reci.

Pentaclorfenolatul de sodiu C_6Cl_5ONa. Are o toxicitate echivalentă cu a fenilfenolatului de sodiu.

Dinitrocrezolul este un antiseptic foarte toxic pentru ciuperci şi insecte.

Clornaftalina. Naftalina poate adiţiona maximum 2 atomi de clor conducând la o serie de produşi de substituţie. Produşii cloruraţi se folosesc ca insecticide moderne.

Aldehida formică. Soluţia de 40 % (formalina sau formolul) serveşte ca dezinfectant pentru microorganisme şi ciuperci de casă. În lemn pătrunde până la 1-2 mm.

Scanned with OKEN Scanner

c) Antiseptice organice cristaline

Antisepticele moderne sunt substanţe organice foarte toxice, şi se pot folosi la conservarea lemnului numai în soluţii organice. Ele se aplică după aceleaşi principii ca şi antisepticele uleioase puternice.

Oxidifenilul, este un antiseptic nou, de mare toxicitate, cu doza limită 0,45 şi coeficientul de toxicitate 1,4. Se utilizează numai pentru protecţia construcţiilor de lemn descoperite, sub formă de soluţie într-un solvent organic (petrol lampant, ulei verde, terebentină). După volatilizarea solventului, în lemn rămâne oxidifenilul care este lavabil, nevolatil şi nu corodează metalele.

Pentaclorfenolul, este solubil în petrol (până la 5 %), iar în concentraţii de 2,4 % se foloseşte ca antiseptic împotriva ciupercilor şi insectelor. Se aplică prin pulverizare, imersie sau pensulare. Dizolvat în solvenţi petrolieri (benzină de extracţie, whitespirt) prezintă avantajul că după aplicare suprafeţele de lemn sunt lipsite de pete.

DDT (diclordifeniltriclormetan). D.D.T.-ul are acţiune în combaterea dăunătorilor având o acţiune toxică complexă. Prin emulsionarea DDT-ului în apă cu adaos de emulgator se obţin concentrate emulsionate după reţeta: 25% DDT, 7% emulgator şi 68% apă. Alt mijloc este pulverizarea de DDT pe obiectele care trebuiesc protejate.

4.3.2. Antiseptice anorganice

a) Antiseptice anorganice solubile în apă

Fluorura de sodiu (NaF), se prepară din criolit $[AlF_6]Na_3$ şi NaOH topit şi se prezintă sub formă de cristale tetragonale sau cubice, albe, solubile în apă şi parţial solubile în alcool etilic.

Coeficientul de toxicitate a fluorurii de sodiu pure, se consideră drept unitate (doza limită faţă de masa lemnului uscat este 0,65 %). Este un antiseptic destul de puternic folosit împotriva ciupercilor de casă. Se utilizează în soluţii apoase în concentraţii de 3 %, sau sub formă de praf având o fineţe corespunzătoare sitei de 400 ochiuri/cm^2 şi serveşte la impregnarea următoarelor specii lemnoase: pin, molid,

Scanned with OKEN Scanner

stejar, fag. Pătrunde bine în lemn cu o umiditate de peste 40-50 %, nu are miros, nu atacă lemnul şi nici metalele, nu este volatilă şi inflamabilă.

Pentru economie, se foloseşte şi în combinaţii cu alte adaosuri antiseptice (fluorosilicat de sodiu, dinitrofenol, etc.). Îşi pierde calităţile antiseptice în contact cu varul, cimentul şi carbonatul de calciu.

Fluorura de sodiu prezintă însuşiri deosebite cum ar fi: stabilitate, lavabilitate redusă şi o mare capacitate de difuzie în lemn. Solubilitatea ei în apă este de 4,56 % la 16 ^{o}C. Fluorura de sodiu poate fi folosită la impregnare prin procedeul osmozei. Se foloseşte la impregnarea traverselor şi a schelelor din lemn.

La concentraţii mici nu influenţează caracteristicile fizico-chimice ale lemnului, dar în cantităţi mai mari fluorura de sodiu micşorează valorile caracteristicilor iniţiale ale materialului.

Adăugarea dicromatului de potasiu duce la formarea cromocriolitei insolubile, greu de spălat. Acest procedeu se întrebuinţează pentru conservarea lemnului destinat construcţiilor în aer liber.

Un dezavantaj al fluorurii de sodiu şi a altor săruri solubile este că lemnul trebuie să le absoarbă cu apa şi ca urmare el se umflă.

Fluorosilicatul de sodiu (Na_2SiF_6) se foloseşte cu adaos de sodă calcinată sau alte alcalii pentru a forma fluorură de sodiu în soluţie. Fluorosilicatul de sodiu este mai puţin toxic decât fluorura de sodiu. Pentru protecţia lemnului se foloseşte în soluţie de conc. 2 %. Avantajele utilizării lui constau în preţul de cost redus.

Fluorosilicatul de magneziu ($MgSiF_6$). Este un antiseptic puternic echivalent cu fluorura de sodiu, este uşor solubil în apă (până la 26 %) şi se utilizează în aceleaşi conc. ca şi fluorura de sodiu (3-4%)

Fluorosilicatul de zinc ($ZnSiF_6$), are aproape aceeaşi toxicitate (coef. de toxicitate 0,7) ca şi fluorosilicatul de magneziu şi fluorura de sodiu. Se poate folosi în practică sub formă de soluţii cu o concentraţie de 4,5-5 % sau 10-14%.

Amestecul de fluorură de sodiu şi fluorură de amoniu. Se obţine în urma reacţiei chimice a fluorosiiicatului de sodiu cu amoniac de 24%. Antisepticul

Scanned with OKEN Scanner

rezultat este o soluţie apoasă incoloră de fluorură de sodiu, amestecată cu fluorură de amoniu în proporţie de 1:1,7. Are o mare toxicitate (doza limită 0,2-0,3% şi coef. de toxicitate până la 3). Pătrunde bine în lemn şi este higroscopic şi neinflamabil. Se lucrează cu soluţii de 2-4 % până la 10 %.

Sulfatul de cupru ($CuSO_4$ $5H_2O$), se utilizează prin procedeul de impregnare în profunzime sau procedeul de înlocuire a sevei. Cu ajutorul presiunii hidrostatice create prin aşezarea unui rezervor la înălţime, se introduce soluţie de $CuSO_4$ timp de 8-14 zile, într-un buştean proaspăt, cu sevă şi necojit până ce aceasta picură la celălalt capăt. Se recomandă pentru lemnul de brad şi molid. Variantele mai noi presupun obţinerea unei presiuni hidrostatice cu ajutorul pompelor. Este un antiseptic de putere medie (doza limită 3,6 şi coef. de toxicitate 0,2). Se foloseşte ca dezinfectant pentru combaterea ciupercilor, la construcţiile atacate de ciuperci, la îndepărtarea lemnului putred. Se lucrează cu soluţii de 5-10% şi se aplică şi la impregnarea stâlpilor şi a traverselor, pentru protecţia construcţiilor contra organismelor marine.

Clorura de sodiu, clorura de var – sunt antiseptice slabe.

Clorura mercurică ($HgCl_2$) este solubilă în solvenţi organici şi creozot, fiind un antiseptic puternic însă foarte toxic pentru organismul uman de aceea are o aplicabilitate limitată. Doza limită pentru buretele de casă este 0,01% iar pentru mucegai de 0,009%. În conservarea lemnului se foloseşte în soluţie apoasă cu o concentraţie de 0,7 %, aceasta în cazul tratării stâlpilor prin procedeul impregnării.

Compuşii arseniului. Printre insecticidele şi fungicidele moderne care se întrebuinţează astăzi, se numără pentaoxidul şi trioxidul de arsen, arseniatul de plumb, metaarseniatul de zinc, sărurile de calciu şi sodiu ale acizilor arsenic şi arsenios. Compuşii arseniului sunt foarte toxici (0,1 g trioxid de arsen este doza letală pentru om) de aceea se folosesc în condiţii speciale.

a. **Trioxidul de arsen (As_2O_3).** Trioxidul de arsen (anhidrida arsenioasă) este o pulbere albă cu o solubilitate 1,6 % în apă rece şi 9,5 % în apă caldă. Este un antiseptic cu rezultate satisfacatoare, utilizat la impregnări speciale (conc. limită de impregnare 1,15%).

Scanned with OKEN Scanner

b. **Arseniatul de calciu $Ca_3(AsO_4)_2$**, este o pulbere fină de culoare cenuşiu-închisă şi se foloseşte cu adaos de sulf, uleiuri minerale şi nu se amestecă cu fluorosilicatul de sodiu.

c. **Aceto-arseniatul de cupru (verdele de Paris) $(CuO.As_2O_3)_3$. $Cu(C_2H_3O_2)_2$**, se prezintă sub formă de pulbere microcristalină, de culoare verde, insolubilă în apă. Conţine 42% As şi 24% Cu sau 52-53% As_2O_3 şi 28-30% CuO. Se aplică şi sub formă de peliculă.

Arseniatul de plumb $(Pb_3(AsO_4)_2$ conţine 20% As. Antisepticele se pot introduce în structura lemnului şi prin procedeul cu vid şi presiune.

b) Antiseptice anorganice gazoase

Antisepticele sub formă de gaz sunt folosite pentru combaterea mucegaiului din depozite şi locuinţe, cât şi contra insectelor şi ciupercilor care atacă lemnul. Folosirea acestor antiseptice necesită în afară de condiţiile generale şi o serie de condiţii speciale legate de starea de agregare sub care acţionează:

a) să se transforme uşor din starea solidă sau lichidă în stare gazoasă
b) să acţioneze în timp scurt şi să fie evacuate rapid şi în întregime din lemn şi încăperi

Dioxidul de sulf. Se prepară prin prăjirea piritelor sau prin arderea sulfului:

$$4\ FeS_2 + 11\ O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8\ SO_2$$

Este un gaz incolor cu punct de fierbere -10°C, solubil în apă, este un antiseptic puternic folosit pentru distrugerea bacteriilor şi ciupercilor. La distrugerea ciupercilor de casă, pentru 1 m^3 trebuie să se ardă cca. 100 g sulf.

Hidrogenul sulfurat (H_2S). Este un gaz solubil în apă, soluţia având un caracter acid. Are proprietăţi fungicide.

Arsinele sunt compuşi ai arsenului ca de ex: metil arsina CH_3AsH_2, dimetil arsina $(CH_3)_2AsH$, etc. La cald se descompun uşor şi pătrund rapid în lemn.

Scanned with OKEN Scanner

c) Antiseptice combinate (mixte)

1. **Uralitul**, este un amestec compus din 85% NaF şi 15 % dinitrofenol tehnic. Este puţin solubil în apă şi are doza limită 0,5 iar coef. de toxicitate 1,2. Se întrebuinţează sub formă de soluţie 3% pentru impregnarea traverselor şi tratarea stâlpilor de telecomunicaţii. Întrebuinţarea uralitului se face în soluţii apoase şi paste antiseptice, cu adăugare de sodă calcinată, care transformă dinitrofenolul în sare alcalină.

2. **Triolitul,** are compoziţia formată din fluorură de sodiu 73%, dinitrofenol 18% şi cromat de sodiu 9%. Se prezintă ca o pulbere galben-portocalie, care datorită prezenţei cromatului de sodiu nu corodează metalele. Este un antiseptic puternic având doza limită 0,54 şi coef. de toxicitate 1,2. Se foloseşte cu adaos de sodă calcinată, în special pentru impregnarea sub presiune a traverselor.

3. **Cuprinolul**, este o soluţie de naftenat de cupru – zinc şi fier. Are o valoare fungicidă şi putere de pătrundere mai mică decât creozotul. Condiţiile tehnice:

Densitatea relativă la 20°C	0,925
Inflamabilitate	105
Vîscozitate cP	
- la 20°C max	5
- la 50°C max	2,2
- la 90°C max	1,25

Se utilizează la noi în ţară la impregnarea traverselor de fag pentru calea ferată.

Sarea Boliden, este compus din acid arsenic, arseniat de sodiu şi dicromat de sodiu în soluţie apoasă. Lemnul cojit se tratează la 50°C cu o soluţie apoasă de dicromat de sodiu, arseniat de sodiu şi acid arsenic în prezenţa sulfatului de zinc când se formează în structura lemnului tratat un arseniat de crom şi zinc insolubil.

Soluţie pe bază de As-Zn. Se prepară soluţii apoase care conţin arseniat de sodiu, Na_3AsO_4, acid arsenic H_3AsO_4, sulfat de zinc, $ZnSO_4$. Aceste soluţii sunt întrebuinţate pentru impregnarea lemnului în profunzime.

Scanned with OKEN Scanner

4.3.3. Paste antiseptice

Pastele antiseptice se întrebuinţează în scopul conservării buştenilor, sau a lemnului destinat pentru unele construcţii masive, de rezistenţă, care nu vin în contact cu umiditatea din atmosferă sau din sol. Pastele menţin umiditatea naturală a lemnului, opresc pătrunderea din exterior a aerului şi fac imposibilă dezvoltarea ciupercilor. Se utilizează fie prin pensulare fie sub formă de bandaje.

Condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească pastele antiseptice sunt:

- să adere bine la lemn, să nu crape şi ca urmare să nu se desprindă de pe suprafaţa pe care au fost depuse
- să formeze un strat izolator
- să nu se topească uşor
- să se aplice uşor şi să fie economic.

Din punct de vedere al compoziţiei şi eficacităţii, ele se pot împărţii în:

a) Paste calde – pe bază de bitum (punct de topire 50-60^{o}C) sau smoală, combinate cu elemente toxice (fenoli şi creozot).

b) Paste reci – emulsii de gudron sau păcură. După conţinutul de antiseptic raportat la umiditatea de suprafaţă tratată, se utilizează trei tipuri de paste, şi anume:

1. Paste tip I, la care consumul de NaF variază de la 100 până la 150 g/m^2.
2. Paste tip II, la care consumul de antiseptic variază de la 200 până la 300 g/m^2.
3. Pasta tip III, cu un consum mărit de antiseptic şi anume de la 350 până la 500 g/m^2.

Pastele tip II sînt destinate pentru bandajarea pilonilor sau a stâlpilor pe întreaga adîncime de pătrundere a acestora în pământ. Aici bandajele cu paste se aplică în două straturi la partea superioară a stâlpilor care intră în pământ.

Scanned with OKEN Scanner

Clasificarea după care se face şi descrierea pastelor, are în vedere liantul utilizat (indiferent dacă este vorba de paste tip I, II şi III).

Paste antiseptice extractive. Sunt materiale de bază, care se folosesc în scopul protecţiei semifabricatelor şi produselor finite de lemn contra acţiunii directe a precipitaţiilor atmosferice. Aceeaşi grupă de paste poate fi folosită cu succes, pentru bandajarea elementelor de lemn, care se ingroapă în pământ.

Aşa cum rezultă din tabelul 4.1 pastele conţin drept liant extract de soluţii disulfitice reziduale sau borhot de spirt şi antisepic fluorură de sodiu sau fluorosilicat de sodiu.

Prepararea pastei pe bază de NaF. În apă fierbinte se introduce extract de soluţii disulfitice reziduale şi se amestecă până la omogenizare completă. Apoi, continuându-se amestecarea fără întrerupere, se adaugă antisepticul şi la sfârşit făina de turbă. Soluţia de extract de soluţii disulfitice reziduale sau de borhot de spirt se poate pregăti şi la rece, punându-se din timp (cu 24 h înainte) în apă încălzită bucăţile de material.

Tabelul 4.1. *Compoziţia pastelor antiseptice extractive*

Tipul pastelor	NaF, %	Fluorosilicat de Na, %	Extracte de soluţii disulfitice reziduale sau borhot de spirt	Na_2CO_3, %	Făină de turbă, %	Apă, %
1. Extractive pe bază de fluorură de sodiu şi făină de turbă						
Tip I	23	-	29	-	4	42
Tip II	40	-	26	-	4	30
2. Extractive pe bază de fluorosilicat de sodiu cu sodă fără făină de turbă						
Tip I	-	30	30	-	-	40
Tip II	-	35	35	-	-	30
3. Extractive pe bază de fluorosilicat de sodiu, cu sodă şi făină de turbă						
Tip I	-	20	20	16	4	40
Tip II	-	27	19	25	4	25

Scanned with OKEN Scanner

Prepararea pastei pe bază de fluorosilicat de sodiu cu sodă. Fluorosilicatul de sodiu măcinat şi cernut reacţionează mai întâi cu soda în apă caldă (70-80°C). În continuare se introduce în soluţie extractul dizolvat în apă. Temperatura amestecului trebuie menţinută constant între 40-50°C.

În cazul în care pastele de tip II capătă o consistenţă prea mare (când sînt lăsate mai mult timp), se va adăuga o mică cantitate de apă 5-8 % sub agitare.

În cazul folosirii soluţiilor reziduale disulfitice, fluorosilicatul de sodiu se adaugă direct în acestea după care se aduce în mediu treptat cantitatea necesară de sodă. Pastele tip I şi II se aplică cu pensula într-o singură repriză.

Atunci când la obţinerea pastei tip I se foloseşte în locul fluorurii de sodiu tehnice, topitură de fluorură de sodiu, pasta trebuie preparată după reţeta pastei pe bază de NaF. Consumul de topitură fiind 300 g/m^2.

Aplicarea pastelor se face prin pensulare când se depune un strat de 0,3-0,5 mm grosime, operaţia executându-se în aşa fel încât lemnul să fie complet acoperit fără aglomerări de pastă. Pastele antiseptice pot fi folosite pentru elemente cu o umiditate oricât de mare. Nu se cere decât ca suprafeţele, mai ales acelea rânduite, vertical sau cu o înclinare pronunţată să fie uscate suficient (pentru a se evita scurgerea preparatului).

Lucrările de aplicare se pot face numai la temperatura de peste + 20°C folosind materiale încălzite până la 30-40°C nu numai în timpul iernii ci şi vara. În locurile expuse la umiditate, pasta extractivă aplicată pe lemn se va acoperi după preuscare cu un strat de gudron de huilă sau se va înlocui cu pastă de bitum.

Paste antiseptice pe bază de argilă. Conţin ca liant o argilă grasă de pământ în amestec cu extracte de soluţii disulfitice reziduale iar ca antiseptic fluorura de sodiu sau fluorosilicat de sodiu. Pastele argiloase sunt puţin lavabile ca şi cele extractive.

Avantajul principal al pastelor argiloase este că nu produc precipitarea deoarece masele specifice aparente ale argilei şi ale antisepticului sunt aproape identice.

Pastele argiloase sunt folosite în construcţii civile şi industriale, apărate de precipitaţiile atmosferice prin

Scanned with OKEN Scanner

învelitori. La prepararea pastelor antiseptice argiloase se respectă indicaţiile pentru paste extractive ţinându-se seama de următoarele prescripţii: - se va folosi o argilă grasă, sortată printr-o sită cu cel puţin 49-100 ochiuri/cm^2 sau argilă spălată. Argila sau dispersia de argilă se va adăuga la sfârşit.

Tabelul 4.2. *Compoziţia pastelor antiseptice argiloase*

Tipul pastelor	NaF, %	Fluorosilicat de Na, %	Extracte de soluţii disulfitice reziduale sau borhot de spirt	Na_2CO_3, %	Argilă grasă, %	Apă, %
1. Pastă argiloasă pe bază de fluorură de sodiu						
Tip I	30	-	3	-	27	40
Tip II	35	-	3,5	-	31,5	30
2. Pastă argiloasă pe bază de fluorosilicat de sodiu cu sodă						
Tip I	-	20	3	20	13	44
Tip II	-	25	2	23	16	34

Paste antiseptice bituminoase. Conţin ca liant bitum în amestec cu ulei verde iar drept antiseptic fluorura de sodiu. Compoziţia este redată în tabelul 4.3.

Tabelul 4.3. *Compoziţia pastelor antiseptice bituminoase*

Tipul pastelor	NaF, %	Bitum calitatea III, %	Ulei verde, %	Făină de turbă, %
Tip I	31	31	31	7
Tip II	50	18	28	4

Aceste paste sunt rezistente la acţiunea apei atmosferice sau a umidităţii din pământ şi de aceea se folosesc în special pentru protecţia lemnului în contact cu atmosfera. Nu se recomandă folosirea pastelor bituminoase pentru protecţia lemnului de construcţii aflat sub acoperiş.

Pastele bituminoase se pot aplica pe lemn, indiferent de umiditatea acestuia şi la orice temperatură a aerului. Aplicarea lor se face în aceleaşi condiţii ca în cazurile precedente.

Pastele antiseptice argilo-bituminoase, folosesc în calitate de liant, argilă grasă sau în amestec cu bitum de calitatea II sau III, sau alt produs pe bază de gudron.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.4. *Compoziţia pastelor antiseptice argilo-bituminoase*

Tipul pastelor	NaF, %	Argilă grasă, %	Bitum calitatea II, %	Lac pe bază de gudron de huilă, %	Apă, %
1. Pastă argilo-bituminoasă pe bază de bitum					
Tip I	26	28	10	-	36
Tip II	35	-	3,5	-	30
2. Pastă argilo-bituminoasă pe bază de lac de gudron de huilă					
Tip I	23	16	-	13	48
Tip II	25	20	-	16	39

Pastele argilo-bituminoase au o largă întrebuinţare pentru protecţia lemnului de construcţii apărate de precipitaţiile atmosferice, prin acoperişuri. La prepararea pastelor argilo-bituminoase, se vor respecta în mod suplimentar următoarele:

Mai întâi se va prepara un amestec emulsionat din argilă şi bitum. În acest scop argila se va amesteca cu apă, iar soluţia caldă obţinută se va turna într-un jet subţire peste bitum, sub agitare energică. După aceea se va turna în vasul de preparare fluorură de sodiu puţin udată. Se poate utiliza în locul bitumului un lac pe bază de gudron de huilă.

Capacitatea de acoperire a pastelor argilo-bituminoase este mai bună decât a celorlalte paste.

Paste antiseptice de silicaţi. În acest caz, liantul utilizat este silicatul de sodiu, iar antisepticul fluorosilicatul de sodiu. Compoziţia pastelor de silicaţi este prezentată în tabelul 4.5.

Tabelul 4.5. *Compoziţia pastelor antiseptice de silicaţi*

Tipul pastelor	Fluorosilicat de Na, %	Silicat de sodiu, %	Ulei de creozot din cărbune, %	Apă, %
1. Pastă antiseptică de silicaţi				
Tip I	15	65	1	19
Tip II	20	79	1	-

La prepararea acestor paste se va ţine seama de următoarele:

Scanned with OKEN Scanner

- Fluorosilicatului de sodiu puţin umezit, bine măcinat şi cernut, i se adaugă ulei de creozot şi apoi silicat de sodiu sub agitare continuă.

- Compoziţia gata pregătită trebuie să aibă o vâscozitate adecvată pentru aplicarea ei pe lemn. Atunci când vâscozitatea este prea mare amestecul se poate dilua cu apă rece.

- Pastele de silicaţi se vor prepara la faţa locului fără încălzire. Iarna prepararea se face într-o încăpere încălzită la o temperatură de minimum +10°C.

4.4. Tehnologia aplicării substanţelor antiseptice

4.4.1. Lucrări pregătitoare pentru aplicarea tratamentelor de protecţie

Depozitarea şi uscarea lemnului

În majoritatea cazurilor, pentru aplicarea procedeelor de conservare, este necesar ca lemnul să fie în prealabil uscat la aer (cu excepţia procedeului prin osmoză sau prin înlocuirea sevei pe la capete). În mod normal, lemnul trebuie cojit şi uscat până la umiditatea de echilibru în aer liber (15-18 %), practic însă, se acceptă pentru impregnare şi umidităţi mai ridicate (până la 25%), deorece unele procedee de tratare nu sunt influenţate negativ într-o măsură prea mare de umiditatăţi de până la 25%. Prezenţa unei cantităţi prea mari de apă (peste 30%) influenţează de regulă negativ difuzia substantelor antiseptice în structura lemnului.

Uscarea lemnului se realizează prin stivuire. Aşezarea rândurilor de stive în depozit se face pe direcţia de circulaţie a vântului dominant, între stive lăsându-se un spaţiu de cca. 1m pentru circulaţia aerului.

Uscarea materialelor lemnoase destinate conservării se poate face şi în uscătorii, unde procesul decurge într-un timp mai scurt, evitându-se astfel infectarea şi răscoacerea lemnului care se produce uneori în timpul uscării în aer liber.

Scanned with OKEN Scanner

Alte prelucrări ale lemnului înainte de impregnare

Înainte de aplicarea tratamentelor de impregnare, este recomandabil ca piesele de lemn să fie prelucrate complet mai ales în cazul speciilor lemnoase care nu se impregnează total: molidul, bradul, stejarul, etc.

În cazul traverselor, acestea trebuie să fie fasonate la dimensiuni exacte, iar teşiturile corespunzătoare amplasării plăcuţelor de sub şine să fie executate de asemenea de la început, pentru a nu se îndepărta tocmai porţiunile bine impregnate, în cazul executării lor ulterioare.

Stâlpii din lemn de răşinoase trebuie cojiţi înainte de impregnare (cu excepţia metodelor care necesită prezenţa cojii, de exemplu: procedeul prin înlocuirea sevei), îndepărtându-se complet şi liberul, până la primul inel anual.

În cazul speciilor lemnoase greu impregnabile, pentru a mări viteza de difuzie a substanţelor antiseptice, au fost propuse diferite procedee de crestare cu fierăstrăul sau prin găurire. Pentru stâlpii de molid şi brad s-a preconizat un procedeu de înţepare laterală (adâncime de 20-25 mm). Înţeparea se face în special în zona de la nivelul solului care este cea mai periclitată la putrezire. Pentru a realiza o mai bună impregnare a zonei constituită din duramen, în cazul traverselor din lemn de pin, s-a încercat un procedeu care constă din executarea unor tăieturi, cu pânze circulare de fierăstrău, pe o adâncime de 2,5 cm (tăieturi perpendiculare pe fibre) amplasate la anumite distanţe.

4.4.2. Protecţia lemnului prin tratare la suprafaţă

Tratamentul lemnului la suprafaţă (pensulare sau stropire) cu substanţe antiseptice se aplică în cazurile în care acesta nu este expus în mare măsură la degradare fiind necesară, aşadar, numai o protecţie limitată.

Eficacitatea este redusă, deoarece orice crăpătură cât de fină, apărută ulterior sau o degradare mecanică a stratului superficial antiseptizat, dezgoleşte lemnul neimpregnat, făcându-l apt pentru infectare.

În cazul folosirii produselor uleioase (gudroane, ulei de creozot, carbolineum) pentru a obţine rezultate

Scanned with OKEN Scanner

corespunzătoare, este necesar ca lemnul să fie uscat sub punctul de saturaţie a fibrei (sub 25 %).

Deşi viteza de difuzie cea mai mare se realizează pe direcţie longitudinală (paralelă cu axa fibrelor), totuşi, practic, de importanţă mai mare este difuzia laterală, şi anume cea radială, care urmează ca mărime după difuzia longitudinală. Această difuzie pe direcţie radială este explicabilă prin prezenţa celulelor de parenchim ale razelor medulare, prin care substanţele pot difuza în celulele vecine (în special în lemnul târziu).

La lemnul uscat, difuzia are loc relativ mai uşor pentru soluţiile foarte diluate, şi invers, la lemnul foarte umed, se obţin viteze de difuzie mari cu soluţii mai concentrate.

Gradul de netezire a suprafeţei joacă un rol important. Astfel, suprafeţele nerindeluite absorb o cantitate mai mare de soluţii apoase sau substanţe uleioase.

4.4.3. Impregnarea lemnului prin metoda imersării

Metoda impregnării constă în cufundarea integrală a lemnului fasonat în soluţia antiseptică uleioasă sau apoasă. Metoda se aplică în următoarele variante: **imersare** de scurtă durată, **imersare prelungită** şi, **imersare dublă** procedeu cunoscut şi sub denumirea de băi calde-reci.

a. Imersia. Este procedeul cel mai simplu, înlocuind cu rezultate mai bune tratarea prin pensulare sau stropire a lemnului. Durata imersiei variază de regulă între 5 min şi 15 min. Procedeul se poate aplica la cald sau la rece, în cuve sau recipiente deschise.

b. Băi simple, de lungă durată. Procedeul imersării prelungite într-o singură baie conduce la rezultate superioare imersiei fiind aplicat în practica conservării stâlpilor, traverselor sau a altor sortimente cărora li se cere o durabilitate mai ridicată. Durata imersării, care poate fi efectuată la cald sau la rece variază de la câteva ore până la mai multe zile şi chiar săptămâni. Difuzia este de regulă, cu atât mai bună cu cât durata menţinerii în baie este mai

Scanned with OKEN Scanner

mare şi cu cât temperatura soluţiei este mai ridicată. De regulă, lemnul trebuie să fie uscat în aer, cu eventualele crăpături de uscare, în special în cazul speciilor greu impregnabile, cazul molidului şi bradului.

Acest procedeu sub denumirea de "kyanizare" aplicat la impregnarea stâlpilor de răşinoase cu clorură mercurică sau soluţii de NaF 4 %, clorură de zinc 5%, pentaclorfenol 5%, în motorină se execută în bazine de beton.

În afară de bazine, instalaţia mai cuprinde: un rezervor pentru păstrarea soluţiei, vas pentru dizolvarea produselor, un compresor de aer pentru agitarea soluţiei în baie, pompe pentru transportul soluţiilor. Procesul tehnologic de impregnare presupune parcurgerea următoarelor etape:

- se aşează în bazin buştenii pregătiţi pentru impregnare, fixindu-i cu grinzi transversale pentru a impiedica plutirea lor;
- se umple baia cu soluţia de impregnare, se verifică periodic concentraţia soluţiei şi se reconcentrează dacă este necesar

Inconvenientul principal al procedeului îl constituie faptul că necesită o durată relativ mare de menţinere în baie a lemnului.

c. Băi duble: calde-reci. Procedeul este aplicabil atât pentru soluţii apoase, cât şi pentru cele uleioase. Prima baie se încălzeşte la temperatura maximă admisibilă (în funcţie de natura soluţiei – produsele uleioase peste 100°C). În a doua baie, în care se introduce apoi lemnul, temperatura trebuie să fie cu 50-60°C mai mică, pentru a realiza, prin această scădere a temperaturii, o stare de vacuum parţial în cavităţile celulare. În cazul soluţiilor apoase temperatura acestei băi este de 35-40°C, iar în cazul celor uleioase mult mai mare.

S-a menţionat faptul că starea de vacuum creată în lemn pusă multă vreme numai pe seama rarefierii şi eliminării parţiale a aerului din lemn, are loc şi ca urmare a schimbării tensiunii vaporilor din cavităţile celulare. Din analiza fenomenelor care au loc în acest caz, s-a constatat că difuzia poate fi favorizată prin ridicarea temperaturii de încălzire în prima baie şi descreşterea temperaturii în baia a doua. În aceasta din urmă, temperatura nu trebuie să fie

Scanned with OKEN Scanner

prea scăzută, pentru a nu se mări viscozitatea agenţilor de impregnare (în special la cele uleioase), fapt care ar acţiona negativ asupra difuziei. Temperatura optimă de lucru este de 125°C.

Impregnarea se realizează astfel: în prima baie (baia caldă) piesele de lemn sunt menţinute până la încălzirea lor completă şi a eliminării apei şi aerului din ele. Durata de tratare fiind funcţie de grosimea pieselor, de umiditatea acestora şi temperatura de regim.

După această etapă, cu ajutorul unui dispozitiv mecanic, piesele sunt trecute, rapid în cea de-a doua baie care conţine acelaşi impregnant ca şi prima baie, temperatura fiind însă cu 50-60°C mai scăzută. În această baie piesele se menţin până ce ajung prin răcire la temperatura de regim, timp în care se realizează şi starea de vacuum în interior.

Metoda poate fi aplicată în trei variante: două băi şi un singur rezervor de alimentare (varianta 1), o baie şi două rezervoare de alimentare (varianta 2) sau o singură baie şi un singur rezervor (varianta 3).

În prima varianta, în timpul procesului de impregnare, materialul lemnos este deplasat dintr-o baie în cealaltă, ambele băi având serpentine de încălzire pentru a se realiza două temperaturi diferite.

În cel de-al doilea caz, piesele de lemn rămân în aceeaşi baie schimbându-se numai soluţia de impregnare.

În cea de-a treia variantă, impregnantul se aduce la temperatura corespunzătoare băii reci prin răcire pe loc.

O variantă a procedeului o constituie încălzirea şi eventual chiar uscarea iniţială a lemnului într-un câmp electric, cu ajutorul curenţilor de înaltă frecvenţă, înlocuindu-se astfel baia caldă. După această fază, care este de foarte scurtă durată, lemnul poate trece direct în baia a doua (baia rece), în care datorită scăderii temperaturii şi a vacuumului creat, se realizează impregnarea. Adsorbţia se realizează numai în aceasta din urmă fază. Procedeul prezintă avantajul că se scurtează durata încălzirii (câteva ore) şi uscarea se realizează de la centru spre periferia pieselor de lemn, fără a cauza apariţia de tensiuni interne. Astfel, se poate elimina perioada de uscare naturală sau artificială.

Scanned with OKEN Scanner

4.4.4. Impregnarea lemnului în picioare

Impregnarea se realizează în vederea obţinerii unui lemn colorat precum şi pentru protecţia acestuia contra putrezirii şi a focului.

Procedeul constă în introducerea substanţelor de impregnare în arborele viu, folosind forţa de absorbţie a coronamentului. Pentru aceasta, substanţele respective se introduc prin orificii speciale practicate în partea inferioară a trunchiului arborelui, în aşa fel încât să vină în contact cu seva ascendentă.

Operaţiile care se execută la aplicarea acestui procedeu în cazul arborelui în picioare sânt:

- inelarea arborelui în picioare (30-50 cm)
- practicarea unor canale transversale pe lăţimea alburnului
- fixarea în aceste orificii a unor tuburi, legate de recipientele de alimentare cu impregnant (recipientele se suspendă de arbore).

Soluţiile de impregnare pătrund astfel în arbore de unde sunt antrenate de sevă şi duse în vasele şi traheidele lemnului.

Diametrul canalelor influenţează în mare măsură cantitatea de soluţie ce poate fi absorbită de arbore. Pentru mesteacăn:

- la 12 mm ϕ capacitatea de absorbţie 2-3 L
- la 17 mm ϕ capacitatea de absorbţie 10-15 L
- la 24 mm ϕ capacitatea de absorbţie 20 L
- la 34 mm ϕ capacitatea de absorbţie 40 L

Suspendarea rezervoarelor se face la 1,0-1,5 m, deasupra nivelului canalelor. Arborele absoarbe numai soluţiile perfecte, fără suspensii. Gradul de adsorbţie a soluţiilor depinde şi de natura impregnanţilor. Arborele continuă să absoarbă substanţe toxice până la o pierdere totală a frunzelor. Durata impregnării este de 2-3 zile, timp în care arborele absoarbe cantitatea prescrisă.

4.4.5. Impregnarea lemnului prin înlocuirea sevei

Acest procedeu este folosit în special pentru impregnarea stâlpilor de răşinoase cu soluţii de sulfat de

Scanned with OKEN Scanner

cupru. Procedeul realizează o eliminare totală a sevei şi constă în următoarele operaţii:

Buştenii necojiţi adică cu coaja şi liberul intacte, se retează proaspăt la ambele capete. La unul din capete se fixează un dispozitiv etanş pe circumferinţa buşteanului.

Impregnantul pătrunde în direcţia axială în lemn, înlocuind treptat seva din zona de alburn, care este împinsă afară pe la capătul subţire. Impregnarea se termină în momentul în care impregnantul apare la capătul subţire al buştenilor. Durata de impregnare depinde de lungimea buştenilor. Practic pentru o presiune hidrostatică de o atm, se calculează o durată de circa 5 h pentru fiecare metru de buştean.

Procedeul trebuie aplicat de preferinţă imediat după secţionarea buştenilor sau cel mai târziu după 8-14 zile. În ultimul timp, în afară de sulfat de Cu se mai folosesc soluţii de: fluorură de sodiu (2,9%), triolit precum şi amestecuri de săruri (fluorura de potasiu 24%+dicromat de potasiu 30%+arsenit de potasiu 31%+carbonat de potasiu 14%+dinitrofenol 1%).

Dintre perfecţionările acestui procedeu experimentat industrial se menţionează:

1. Aplicarea vacuumului la capătul subţire al buştenilor concomitent cu executarea presiunii la capătul gros.
2. Impregnarea prin aplicarea de vacuum la ambele capete şi cufundarea concomitentă a buşteanului decojit într-o baie cu soluţia de impregnare.
3. Impregnarea prin aplicarea de vacuum la capete, şi presiune în rest, într-un cilindru de impregnare închis.

4.4.6. Metoda de impregnare a lemnului prin metoda vacuum-presiune în cilindru închis

Metoda este cea mai utilizată până azi la conservarea lemnului. Superioritatea metodei constă în posibilitatea realizării unei difuzii şi repartiţii mai bune a soluţiilor antiseptice în masa lemnului. Totodată, se poate dirija şi controla mai sigur procesul de impregnare în funcţie de gradul de protecţie urmărit. Procedeele elaborate necesită în schimb instalaţii mai costisitoare.Metoda se aplică prin trei procedee, în funcţie de felul în care se realizează

Scanned with OKEN Scanner

vacuumul şi presiunea şi în funcţie de cantitatea de soluţie ce urmează a fi impregnată.

Procedeul absorbţiei totale sau procedeul Bethell. Acest procedeu, denumit şi cu "celule pline", constă în impregnarea lemnului prin aplicarea unui regim de vacuum iniţial, urmat de depresiune. În acest scop lemnul se introduce într-un cilindru de impregnare închis ermetic, tip autoclavă, din care cu ajutorul unor pompe se evacuează aerul. În acest fel, se elimină în parte şi aerul din cavităţile celulare ale lemnului, uşurând pătrunderea soluţiilor de impregnare. După un anumit timp de la atingerea vacuumului prescris (minim 600 mm Hg), menţinându-se această stare de vacuum, se admite în cilindru soluţia de impregnare, care în continuare este comprimată până la atingerea presiunii de regim 7-12 atm.

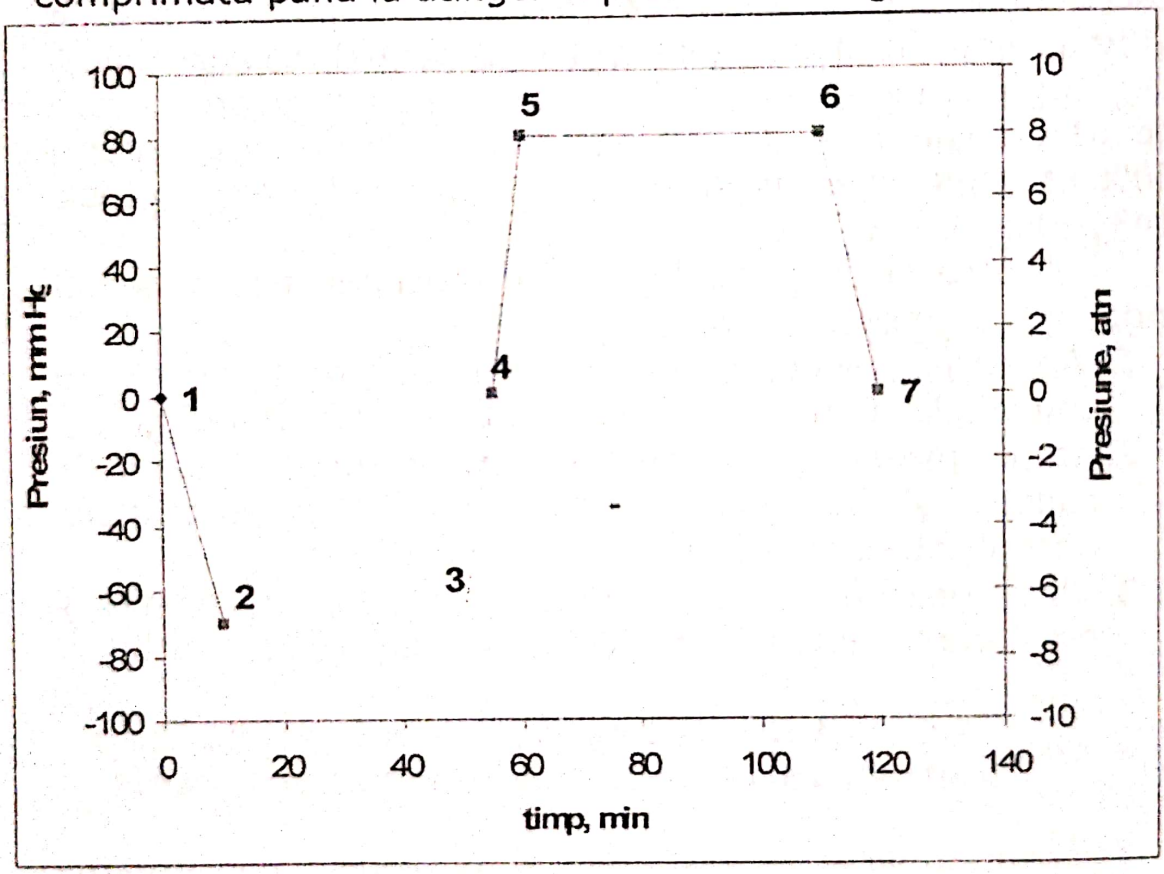


Fig.4.1. *Diagrama impregnării lemnului prin procedeul absorbţiei totale, utilizând soluţii apoase*: 1-2 realizarea vacuumului, 2-3 menţinerea vacuumului, 3-4 restabilirea presiunii atmosferice prin absorbţia soluţiei în cilindru, 4-5 ridicarea presiunii lichidului, 5-6 menţinerea presiunii de regim, 6-7 scăderea presiunii şi evacuarea lichidului

Utilizarea unor presiuni mai mici de 7 atm, sunt în detrimentul difuziei şi uniformităţii impregnării, conducând

Scanned with OKEN Scanner

totodată la prelungirea excesivă a duratei de tratare. Presiunile mai mari de 25 atm nu sunt, în general admise pentru impregnare.

Soluţiile de impregnare sunt încălzite în funcţie de natura acestora, între 60 şi 100°C. Pentru soluţii uleioase temperatura este de 110-120°C. În comparaţie cu celelalte procedee durata impregnării este mai scurtă: 2-3 h la traversele de pin, 3-5 h la stâlpii de pin, 6-7 h la traverse de fag. În această variantă de lucru consumul de soluţie este relativ mare şi nu poate fi micşorat fără a influenţa uniformitatea impregnării. Din acest motiv procedeul este aplicabil în special în cazul impregnării cu soluţii apoase.

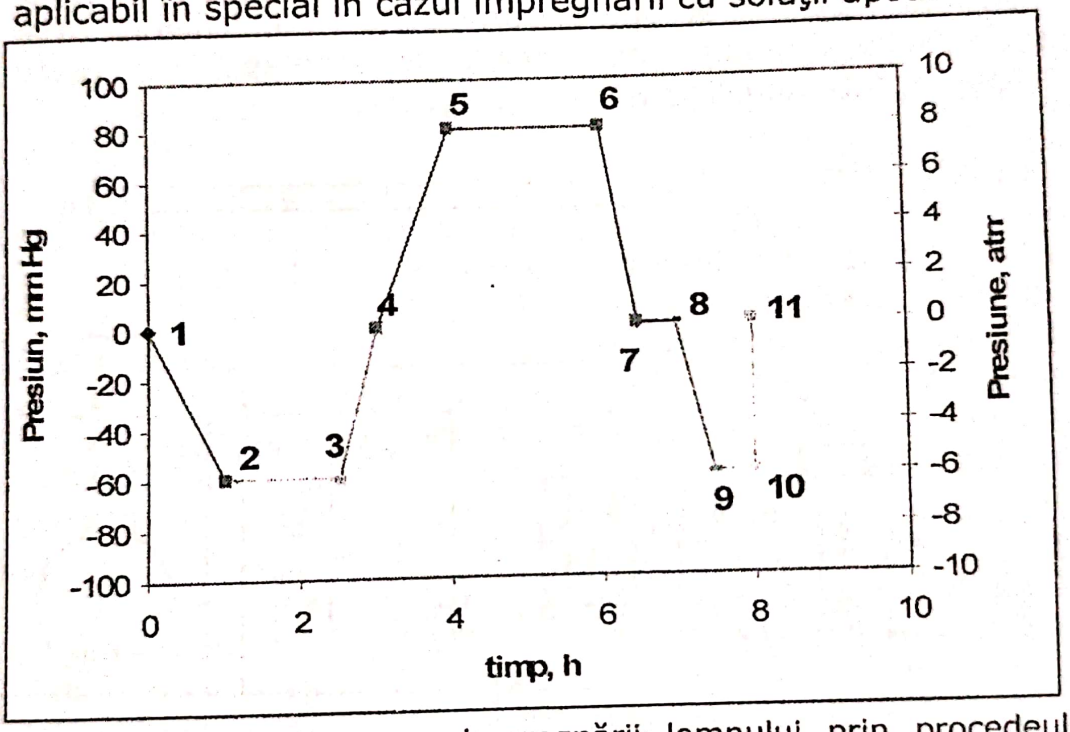


Fig.4.2. Diagrama impregnării lemnului prin procedeul absorbţiei totale şi cu vacuum final: 1-2 realizarea vacuumului, 2-3 menţinerea vacuumului, 3-4 restabilirea presiunii atmosferice prin absorbţia soluţiei în cilindru, 4-5 ridicarea presiunii lichidului, 5-6 menţinerea presiunii de regim, 6-7 scăderea presiuni, 7-8 golirea cilindrului, 8-9 realizarea vacuumului final, 9-10 menţinerea vacuumului, 10-11 revenirea la presiunea atmosferică.

Pentru a deveni economic procedeul şi în cazul substanţelor uleioase se recurge, la utilizarea unui diluant (diluant petrolier), în special pentru uleiul de creozot şi de antracen. Procedeul impregnării totale aplicat în ţara noastră cu ulei de creozot sau cu ulei de antracen se

Scanned with OKEN Scanner

deosebeşte de procedeul Bethell propriu-zis, prin aplicarea finală a unui vacuum de aceeaşi valoare (cca. 600 mm Hg). Vacuumul are drept scop, printr-un proces de refulare, să permită recuperarea unei părţi din impregnant aflat în lemn şi care s-ar pierde, scurgându-se ulterior pe la capetele traverselor, în balastrul de sub acestea.

Acest procedeu se aplică în mod curent pentru impregnarea stâlpilor de răşinoase cu substanţe uleioase, realizându-se în cazul lemnului bine uscat la aer liber, o impregnare corespunzătoare a zonei exterioare de circulaţie a sevei (pe o lăţime de 0,5-1,5 cm), nu însă a zonei centrale aproape de măduvă. In fig. 4.3. se prezintă o instalaţie de impregnare prevăzută cu cilindru de preîncălzire şi manipulare a uleiului "b" amplasat la un nivel superior, faţă de cilindrul de impregnare.

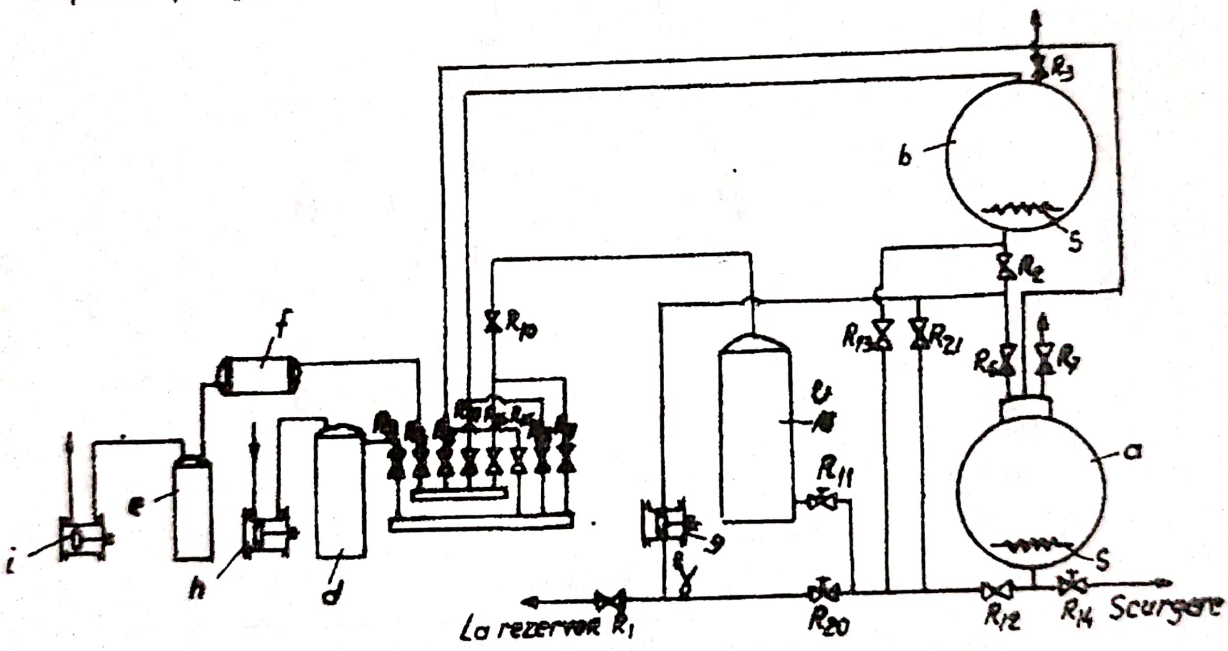


Fig.4.3. *Instalaţie de impregnare cu cilindru de preîncălzire*: a-cilindru de impregnare, b-cilindru de încălzire, c-vas de măsură, d-rezervor de aer comprimat, e-recipient de vid, f-condensator, g-pompă pentru lichide, h-pompă pentru aer, i-pompă vid.

Operaţiile tehnologice sunt următoarele:

1. Din rezervor se pompează ulei în cilindrul de încălzire "b", prevăzut cu serpentine pentru abur, s. În acest scop se deschid robinetele R1, R2 şi R3 şi se pune în funcţiune pompa de creozot, g. După umplere, robinetele se închid din nou.

Scanned with OKEN Scanner

2. După ce în cilindrul de impregnare "a" s-a încărcat materialul lemnos şi instalaţia a fost închisă ermetic, se realizează vacuumul iniţial (600 mm Hg); în acest scop se deschid robinetele R4 şi R5 şi se pune în funcţiune pompa de vid, i, care este în legătură cu cilindrul de impregnare prin intermediul vasului de vid, e şi al condensatorului, f. Condensatorul are rolul de a reţine vaporii de apă şi de a răci aerul scos din cilindru, înlesnind astfel realizarea vacuumului.

După trecerea timpului de menţinere a vacuumului se închid robinetele respective şi se opreşte pompa.

3. Se trece uleiul de impregnare încălzit din cilindrul, b, în cilindrul, a, prin cădere liberă şi sub vacuum. În acest sens, se deschid robinetele R2, R6, R3 şi la sfârşit R7. După umplerea cilindrului de impregnare, se închid toate robinetele.

4. Se începe comprimarea lichidului de impregnare în cilindrul de impregnare în care scop, se deschid robinetele R8, R9, R10, R11, R12 şi prin intermediul rezervorului de aer comprimat, d, se pune în funcţiune pompa de aer, b. Presiunea se ridică până la valoarea prescrisă (8-12 atm) şi se menţine până ce se realizează absorbţia de ulei prevăzută pentru sortimentul de lemn care se impregnează.

5. Se evacuează uleiul din cilindrul de impregnare, a trecându-l în cilindrul de încălzire, b. În acest scop se deschis şi robinetele R13 şi R3. Pentru deplasarea uleiului se poate folosi şi aerul comprimat, caz în care se deschid robinetele R8, R15 şi se pune în funcţiune compresorul de aer.

6. Vacuumul final se realizează, ca şi cel iniţial, deschizând robinetele R4 şi R5 şi punând în funcţiune pompa de vid, i. Robinetele se închid după realizarea vacuumului.

7. Se restabileşte presiunea în cilindrul de impregnare prin deschiderea robinetului R7.

8. Se goleşte cilindrul de uleiul recuperat prin deschiderea robinetului de scurgere R14.

Procedeul absorbţiei limitate

Acest procedeu cunoscut şi sub denumirea de Rüping, după numele autorului, conduce la o absorbţie mai

Scanned with OKEN Scanner

redusă şi anume la cantitatea strict necesară impregnării pereţilor celulari, cavităţile celulelor rămânând goale la sfârşit. În felul acesta impregnarea rămâne calitativ corespunzătoare, eliminându-se cantitatea de impregnant aflată în exces, prin folosirea aerului sub presiune introdus iniţial în lemn. Procesul se desfăşoară ca şi în cazul procedeului denumit dublu Rüping după cum urmează:

La început, lemnul introdus în cilindrul de impregnare este supus la o presiune cu aer comprimat de 1-4 atm, pentru o durată de cca. 30 min. În continuare, fără a întrerupe sau reduce presiunea, se introduce lichidul de impregnare până la umplerea cilindrului, ridicând presiunea până la valoarea prescrisă (7-8 atm). Durata menţinerii presiunii se reglează în funcţie de absorbţia necesară. Se reduce apoi presiunea până la zero, se evacuează lichidul şi se creează un vacuum final în cilindrul de impregnare (600 mm Hg, timp de cca. 15 min). Datorită presiunii iniţiale de 1-4 atm, aerul aflat în cavităţile celulare ale lemnului se găseşte parţial comprimat în momentul în care soluţia de impregnare începe să pătrundă în lemn. În felul acesta, se creează o tensiune de vapori care, la sfârşit, când se evacuează impregnantul, prin relaxare refulează surplusul de lichid aflat în cavităţile lemnului. La aceasta contribuie şi vacuumul final, realizat după evacuarea lichidului. În felul acesta, în lemn rămâne numai lichidul care a pătruns în pereţii celulari sau care udă suprafeţele interioare ale acestora.

Procedeul este economic, reducându-se considerabil consumul de creozot, fără a micşora adâncimea de difuzie şi uniformitatea impregnării. Dacă procesul se repetă se numeşte „dublu Rüping". Repetarea ciclului are drept scop îmbunătăţirea difuziei şi repartiţiei uleiului de creozot în lemn.

Lemnul uscat în aer se introduce în cilindrul de impregnare 1 în care, după închiderea etansă a capacului, se creează cu ajutorul pompei de aer P1 presiunea iniţială de aer – 4 atm. Aceeaşi presiune se găseşte şi deasupra lichidului de impregnare din vasul tampon 2 amplasat de regulă la un nivel superior, caz în care ventilele V1, V2 şi V3 sunt deschise (Fig. 4.5.)

Scanned with OKEN Scanner

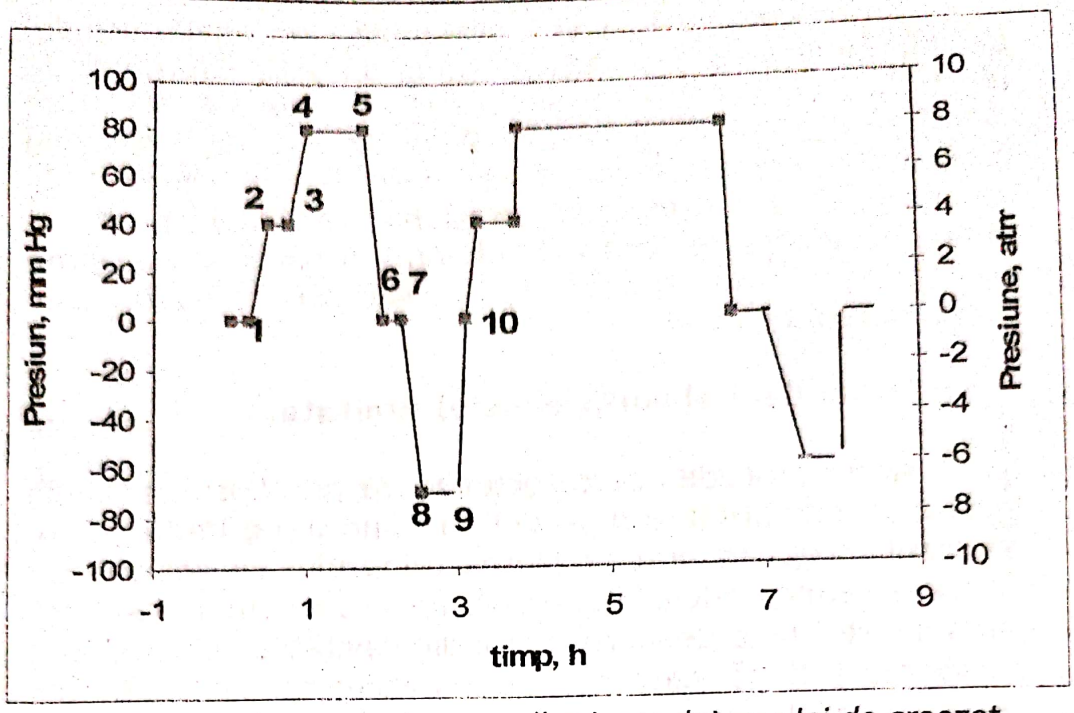


Fig.4.4. *Diagrama impregnării lemnului cu ulei de creozot prin procedeul absorbţiei limitate, repetată (dublu Rüping)*: 1-2 realizarea presiunii iniţiale a aerului, 2-3 menţinerea presiunii iniţiale a aerului, 3-4 introducerea uleiului şi ridicarea presiunii, 4-5 menţinerea presiunii uleiului, 5-6 revenirea la presiunea atmosferică, 6-7 golirea cilindrului, 7-8 realizarea vacuumului, 8-9 menţinerea vacuumului, 9-10 revenirea la presiunea atmosferică (procesul se repetă)

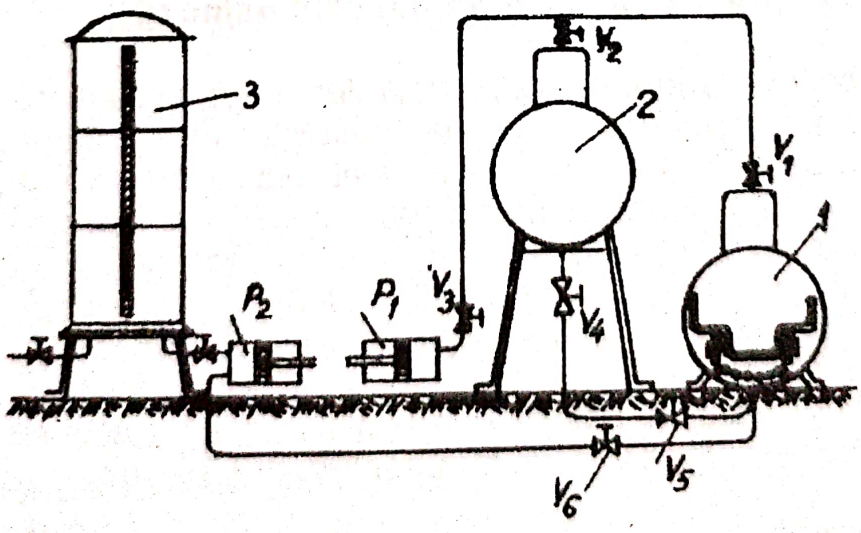


Fig.4.5. *Instalaţia de impregnare a lemnului cu ulei de creozot*

Scanned with OKEN Scanner

În ambele vase, 1 şi 2 presiunea fiind egală, lichidul de impregnare se deplasează numai datorită diferenţei de nivel. În faza următoare, se închid ventilele V4, V5 şi se deschide ventilul V6 prin care uleiul de creozot, presat cu pompa P2, trece din vasul de măsură 3 în cilindrul de impregnare 1. Creşterea presiunii continuă până la atingerea valorii de regim (8-14 atm) şi până la realizarea absorbţiei uleiului indicată de vasul de măsură, prin indicatoarele de nivel.

Procedeul absorbţiei semi-limitate

Acest procedeu se caracterizează prin lipsa perioadei iniţiale de comprimare a aerului în cilindrul de impregnare, procesul începând prin umplerea cilindrului cu soluţie sub presiune atmosferică. Se ridică apoi presiunea lichidului până la presiunea de lucru (aerul din cavităţile celulare fiind comprimat) după care urmează evacuarea lichidului din cilindru şi realizarea vacuumului final. În acest fel, datorită vacuumul final, o parte din excesul de impregnant este refulată, reducându-se astfel absorbţia – aerul comprimat iniţial se destinde, împingând excesul de ulei - . Recuperarea este mai redusă în comparaţie cu cea realizată prin procedeul absorbţiei limitate, lipsind perioada de comprimare iniţială a aerului. Pe aceste considerente absorbţia se consideră semi-limitată.

4.4.7. Impregnarea lemnului prin osmoză

Procedeul cunoscut sub această denumire se bazează pe presiunea osmotică, care ia naştere între soluţia suprasaturată aplicată sub forma unei paste pe lemnul umed şi lemn. Presiunea osmotică este cu atât mai mare cu cât concentraţia sării este mai ridicată, influenţând direct viteza de difuzie. Procesul se aplică pe lemnul verde după cojire, utilizându-se o pastă, prin pensulare urmată de stivuirea pieselor de lemn fără spaţii şi acoperirea cu învelişuri impermeabile (carton gudronat). În felul acesta se împiedică uscarea lemnului. Durata impregnării 3-4 luni.

Protecţia lemnului prin procedeul bandajelor face parte din categoria procedeelor care se bazează pe

Scanned with OKEN Scanner

difuzie şi este aplicat îndeosebi pentru protejarea stâlpilor de telecomunicaţie. Protecţia cu bandaje apără stâlpul în regiunea cea mai periclitată (partea din pământ, vârfurile sau regiunea îmbinării) şi poate fi aplicată chiar în timpul utilizării stâlpului.

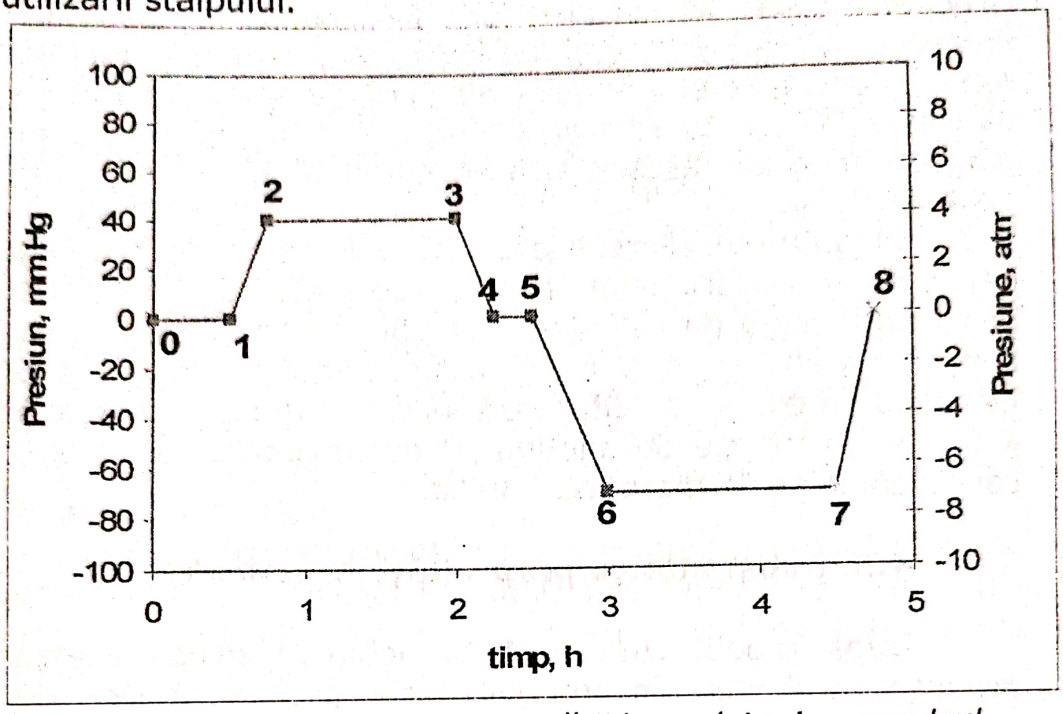


Fig.4.6. *Diagrama impregnării lemnului prin procedeul absorbţiei semi-limitate*: 0-1 umplerea cilindrului cu lichid de impregnare, 1-2 ridicarea presiunii, 2-3 menţinerea presiunii de regim, 3-4 revenirea la presiunea atmosferică, 4-5 golirea cilindrului de lichid, 5-6 realizarea vacuumului, 6-7 menţinerea vacuumului, 7-8 revenirea la presiunea atmosferică.

Pe baza cercetărilor privitoare la repartiţia umidităţii într-un stâlp îngropat s-a stabilit că bandajul nu trebuie aplicat la înălţime mai mare de 10 cm deasupra solului, deoarece umiditatea lemnului scade repede spre partea superioară. Astfel, bandajul se aplică pe o porţiune de 50 cm având 10 cm deasupra solului. Numai în terenurile mlăştinoase sau inundabile, bandajul trebuie să se ridice până la 20 cm deasupra solului.

Datele experimentale au demonstrat că antisepticele pătrund bine în lemn în cazul în care acesta are o umiditate mai mare de 50% şi în special în straturile exterioare care vin în contact cu bandajul. De regulă se obţine o umiditate de 50-90% în alburn şi 28-30% în duramen.

Scanned with OKEN Scanner

4.4.8. Impregnarea lemnului prin injectare sau prin găurire

Procedeul cunoscut şi sub denumirea de "Cobra" a fost aplicat în special la protecţia stâlpilor de telecomunicaţie în zonele de îngropare în pământ. Procedeul constă din înţeparea lemnului cu ajutorul unui ac tubular, prin care se presează apoi soluţia antiseptică. Acul pătrunde 6-7 cm în adâncime fiind apăsat cu ajutorul unui braţ de pârghie, acesta servind totodată şi ca rezervor pentru soluţie.

Înţepăturile se realizează pe o înălţime de cca. 60 cm. Sărurile folosite sunt: fluorura de sodiu, dinitrofenolat de sodiu, trioxid de As. Aceste soluţii venind în contact cu lemnul umed, produc o presiune osmotică mare, sub influenţa căreia sarea difuzează în lemn. Procesul durează 4-6 luni, în funcţie de anotimp şi de umiditatea lemnului, care trebuie să fie mare, cca. 30 %.

4.5. Substanţe cu proprietăţi insecticide

După modul cum exercită acţiunea toxică aceste produse se împart în trei categorii: produse toxice de nutriţie (ingestie), de respiraţie şi de contact. Unele din produsele cunoscute şi folosite curent la conservarea lemnului sunt în acelaşi timp fungicide şi insecticide. Acestea sunt substanţele pe bază de arsen, fluor, mercur, cupru sau care fac parte din grupa celor cu conţinut de fenoli şi derivaţi cloruraţi sau nitraţi ai fenolului.

DDT, p-p diclor difenil tricloretan. Se utilizează ca insecticid pentru combaterea *Lyctus parallelipipedus* şi *L. planicollis* cu o soluţie de 5%. Lemnul uscat se poate trata pentru protecţie cu 5% DDT în amestec cu alte insecticide (2% clordan sau 0,5% lindan) în soluţii uleioase.

HCH, hexaclorciclohexan. Valoarea insecticidă se realizează pe cale de nutriţie şi contact. Se utilizează la combaterea insectelor xilofage (*Lyctus*). Prin separarea industrială a izomerului γ în stare pură (99 %) se obţine un produs numit lindan, cu eficacitatea insecticidă mult mai mare.

Scanned with OKEN Scanner

Clordanul, octaclor-endometilen-tetrahidrinden, este un produs cu acţiune insecticidă care acţionează prin contact, nutriţie şi respiraţie, caracterizat printr-o acţiune lentă însă de rezistenţă prelungită. Se utilizează uneori în amestec cu alte insecticide mai puternice (ex. Lindan).

Aldrina şi dieldrina, sunt foarte stabili faţă de alcalii putând fi utilizaţi atât în mediu acid cât şi alcalin.

Clornaftalina este fungicidă şi insecticidă cu denumirea "Xylamon" şi acţionează pe calea respiraţiei, nutriţiei sau contactului. Nu este lavabilă.

Din insecticidele de respiraţie cu aplicaţie practică se menţionează:

Sulfura de carbon, CS_2 ucid larvele de insecte prin asfixie. Tratarea pentru dezinfectare trebuie făcută în încăperi bine încălzite utilizând 150-200 g/m^3 spaţiu la 18^{o}C şi 350-400 g/m^3 la 12^{o}C. Menţinerea este de 36-48 h în vapori de CS_2. Se utilizează pe scară mare şi în agricultură în amestec cu CCl_4.

P-diclorbenzenul, este un produs solid care se volatilizează uşor şi se utilizează împotriva insectelor xilofage şi acelor din sol, precum şi pentru combaterea moliilor din haine, blănuri, etc.

Procedee de tratare a lemnului contra insectelor

Pentru combaterea insectelor xilofage din lemn se utilizează şi procedeul tratării lemnului cu aer fierbinte precum şi gazarea.

Procedeul tratării cu aer fierbinte s-a dovedit în practică a fi mai eficace la combatere decât cel pe cale chimică. Temperatura optimă de tratare este de 55^{o}C la care ouăle, larvele şi insectele sunt distruse, durata de menţinere a lemnului fiind 6-8 h.

Gazarea lemnului, se aplică industrial pentru combaterea insectelor xilofage instalate în lemn. Dintre produsele cele mai eficiente se menţionează: acidul cianhidric (pentru combaterea *Hylotrupes bayulus)*, bromura de metil (pt *Lyctus parallelipipedus*).

La obiectele de mare valoare (mobilă, obiecte de artă, etc) combaterea insectelor se poate face prin introducerea insecticidelor în galeriile insectelor utilizând în acest scop pipete.

Scanned with OKEN Scanner

V. AGENŢI CHIMICI PENTRU PROTECŢIA LEMNULUI

5.1. Principii generale

S-a constatat, de-a lungul timpului că nici o specie de lemn nu este imună la deteriorare, dacă este expusă pentru o perioadă de timp suficient de lungă condiţiilor naturale.

Modul cum reacţionează fiecare piesă individuală, variază considerabil în funcţie de specie, cantitatea de lemn "moale" prezent, modul de păstrare şi condiţiile de mediu în care este expus.

Organismele vii, care sunt inamici naturali ai lemnului, îl utilizează, în general, ca sursă de hrană sau ca loc de incubaţie a noilor generaţii. Pentru a supravieţui, organismele care atacă lemnul au nevoie de o sursă de hrană, umiditate şi aer la temperatură optimă. Dacă oricare din aceşti factori poate fi perturbat, riscul de atac al acestor agenţi va fi eliminat.

De exemplu, bucăţi de lemn netratat, rămase din timpul expediţiei căpitanului Scott la Polul Sud, au fost redescoperite intacte după 50 de ani. Egiptenii au observat şi ei că lemnul nu putrezeşte dacă este păstrat uscat, dovadă sarcofagele din lemn de sicomor netratat, găsite neatacate de insecte sau fungi, după 4.000 de ani, în mormintele faraonilor. Lipsa unei surse de oxigen, a dus la conservarea unor canoe din timpul perioadei fierului, găsite intacte, imersate în mlaştini din Danemarca.

Problema constă în faptul că, este extrem de dificil de a controla temperatura, cantitatea de oxigen şi conţinutul în umiditate, iar singura cale de a preveni creşterea microorganismelor ce produc degradarea lemnului, este limitarea furnizării de hrană pentru acestea.

In cazul lemnului, aceasta poate fi realizată prin tratament cu substanţe chimice care sunt toxice pentru aceste microorganisme şi deci le fac neatractive ca sursă de hrană.

Scanned with OKEN Scanner

5.2. Istoric şi dezvoltare a protecţiei lemnului

Industria modernă a compuşilor chimici de protecţie a lemnului nu s-a dezvoltat până în sec.XIX, dar protecţia chimică a lemnului se practică de mult. Insuşi Plinius nota că statuile Dianei şi a lui Efes au fost tratate cu ulei protector introdus prin mici găuri practicate în ele. Atât romanii cât şi grecii utilizau uleiul, răşini şi diverse reziduuri extrase din specii de lemn rezistent, pentru a proteja structurile podurilor. Chinezii, acum 2.000 ani imersau lemnul în apa de mare sau în apa lacurilor sărate, înainte de a-l folosi ca material de construcţie. Probe bine conservate au fost găsite recent în minele romane din Cipru şi examinarea lor a relevat un anumit conţinut în cupru metalic, depus aici probabil pe cale electrochimică din solul bogat în cupru existent în zonă.

După declinul Imperiului Roman, dezvoltarea protecţiei lemnului a stagnat, până la sfârşitul secolului XVI, când statele Europei ce făceau comerţ pe cale maritimă au realizat necesitatea identificării unor materiale de protecţie mai adecvată a lemnului folosit la construcţia navelor. De-a lungul sec. XIX au fost testate diferite produse chimice cu rol de protecţie cum ar fi: clorura mercurică, sulfatul de cupru şi clorura de zinc, dar toate prezentau dezavantajul solubilităţii în apa, şi deci o utilizare redusă în condiţii externe. In timpul revoluţiei industriale, odată cu dezvoltarea maşinilor pe bază de aburi şi a utilizării cărbunelui ca prim combustibil, cu rapidă dezvoltare a căilor ferate şi a sistemului de telecomunicaţii, a apărut disponibil un subprodus de la prelucrarea cocsului - uleiul de creozot - un amestec de fracţiuni cu p.f. intre 200 - 400°C, utilizabil la conservarea lemnului. Industria modernă de agenţi de protecţie a lemnului, a debutat cu invenţia lui Bethell (1838) privind impregnarea sub presiune, cu ulei de creozot a lemnului utilizat la consolidarea traverselor şinelor de cale ferată, în 1903 existând deja cea mai mare instalaţie ce utiliza acest procedeu, în Silezia.

In acelaşi timp incep să atragă atenţia proprietăţile fungicide ale acidului fluorhidric şi sărurilor sale, şi se orientează cercetarea în direcţia dezvoltării unor substanţe de protecţie pe bază de fluoruri. In 1907, Wolman bre-

Scanned with OKEN Scanner

vetează primul produs de protecţie a lemnului pe bază de fluoruri, care prezintă însă un spectru îngust de activitate şi remanenţă scăzută în lemn. Tot Wolman brevetează primul produs de protecţie multicomponent, de tip Triolith, cu compoziţia:

Fluorura de sodiu	85 %
Dinitrofenol	10 %
Dicromat de sodiu	5 %

Ulterior, pentru a îmbunătăţii proprietăţile termicide în compoziţie s-a adăugat şi arsenatul de sodiu (20 %).

Dezavantajul cel mai mare al acestor produşi a fost că, componentele au o slabă remanenţă în lemnul tratat şi migrează spre exterior în condiţii de umiditate. Pentru a preîntâmpina aceste neajunsuri s-au pus la punct o serie de sisteme de agenţi de protecţie pe bază de compuşi ai cromului/arsenului şi fluoruri (săruri Wolman), care astăzi nu se mai utilizează.

In anul 1933 a fost patentat primul produs de protecţie pe bază de cupru - crom - arseniat (CCA) de către cercetătorul indian Sonti Kamesan, sub formă de sulfat de cupru - dicromat de potasiu şi pentaoxid de arsen.

Produsul, denumit "Ascu" a fost utilizat în prima instalaţie comercială de tratare a stâlpilor de telegraf cu CCA ai companiei Bell Telephone, în anii 1940 şi inclus în produsele girate de American Wood Preservers's Association (AWPA) sub denumirea CCA tip A şi CCA tip B, respectiv cu un conţinut mare de crom şi redus de arsen şi conţinut de crom scăzut şi de arsen mărit.

In perioada anilor 1950, cercetătorii englezi au introdus o nouă clasă de substanţe de protecţie " tip - C " cu conţinut mediu de arsen şi crom, iar în deceniul al şaselea, principala atenţie a fost acordată realizării unei mai bune fixări a componentelor biocide cupru şi arsen. Investigaţiile demonstrează performanţele sporite ale produşilor de " tip C ", comparativ cu cei de tip CCA. In aceeaşi perioadă s-a impus ca cerinţă a pieţei realizarea de agenţi de protecţie care să nu afecteze dimensiunile sau caracteristicile suprafeţei lemnului. Această cerinţă a fost satisfăcută de o clasă nouă de agenţi de protecţie pe bază de solvent organic uşor şi amestecuri de biocide organice cum ar fi DDT, dieldrin, lindanul, piretroide sintetice etc.

Scanned with OKEN Scanner

Industria ultimelor decenii în domeniul agenţilor de protecţie a lemnului a cunoscut o relativă stabilitate datorită performanţei excelente a sistemelor de protecţie clasică. Odată cu creşterea cerinţelor în domeniul protecţiei mediului se impune o mai bună cunoaştere a mecanismului de fixare şi biodeteriorare şi punerea la punct a unor sisteme chimice mai eficiente şi mai puţin poluante.

5.3. Agenţi de protecţie a lemnului solubili in apă. Compuşi anorganici

5.3.1. Introducere

Cei mai mulţi dintre agenţii de protecţie în sistem apos se bazează pe efectul biocid al cuprului. Piaţa de agenţi de protecţie pentru lemn este dominată de grupul celor cunoscuţi în general sub denumirea de " cupru - cromaţi ", dintre care cei mai cunoscuti sunt: CCA - (cromat - cupru - arsenat), CCB (cromat -cupru-borat) şi CFK (cromat - cupru - fluorura de siliciu). Al doilea grup de importanţă comercială este cel bazat pe cupru amoniacal.

In 1920, sistemul cupru - cromat a fost brevetat de Gunn şi a devenit primul compus comercial de fixare chimică a cuprului.

In 1930, Sonti Kamesan brevetează compusul cromat - cupru - arsenat (CCA) care devine cel mai utilizat agent de protecţie pe baza de cupru (20 mil m^3 de lemn tratat în 1987).

Dizolvarea sărurilor de cupru în soluţie amoniacală a fost utilizată ca mijloc alternativ de a solubiliza unele din sărurile mai insolubile de cupru, exemplu arsenatul, boratul şi carbonatul, spre a le utiliza drept agenţi de protecţie a lemnului.

Succesul comercial al agenţilor de protecţie a lemnului în sistem apos este bazat pe o serie de proprietaţi cum ar fi: solubilitatea în soluţiile de tratare, insolubilitatea în lemnul tratat, volatilitatea scăzută a ingredientelor active, eficacitatea fungicidă şi insecticidă, corozivitate scăzută, preţuri de cost mici, toxicitate acceptabilă.

Scanned with OKEN Scanner

5.3.2. Agenţi de protecţie a lemnului pe bază de cupru şi alegerea elementelor de protecţie adiţională

Se cunosc două tipuri de agenţi chimici de protecţie în sistem apos, a căror eficacitate se bazează pe prezenţa cuprului. Tipul cel mai utilizat este cel la pH acid conţinând săruri dizolvate de cupru şi crom, care are rolul de a preveni coroziunea şi de a fixa cuprul permanent în lemn.

Se adaugă adesea şi arsen pentru protecţia împotriva fungiilor toleranţi ai cuprului şi insectelor şi se obţin astfel agenţi de protecţie cupru-crom-arsen (CCA) cu caracter acid (pH = 1,5 - 3). Agenţii de protecţie CCA sunt diferiţi, funcţie de compoziţia lor chimică, trei dintre cei mai utilizaţi având compoziţie procentuală (AWPA-SUA), prezentată în Tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. *Compoziţia chimică a agenţilor de protecţie CCA*

Component chimic	Tip A (%)	Tip B (%)	Tip C (%)
CrO	65,5	35,3	47,5
CuO	18,1	19,6	18,5
As_2O_5	16,4	45,1	34,0

Se utilizează şi agenţi de protecţie pe bază de dicromat de sodiu - sulfat de cupru şi pentoxid de arsen, într-o proporţie similară celei ce corespunde tipului C prezentat mai sus (Anglia).

Studii multiple au fost intreprinse pentru a determina permanenţa cuprului, cromului şi arsenului din diferitele reţete de agenţi de protecţie CCA, în condiţiile spălării cu apă a suprafeţelor tratate chimic.

Datorită lor s-a pus la punct compoziţia cu cea mai mare permanenţă de săruri tip 2 de CCA: $Na_2Cr_2O_7$ x 2 H_2O (45 %), $CuSO_4$ x 5 H_2O (35 %), As_2O_5 x 2 H_2O (20 %).

Toate elementele sunt fixate esenţial cu aproximativ doar două procente de cupru indepărtabil prin spălare cu apă rece, în condiţii de pH neutru.

Alţi agenţi de protecţie din aceasta gamă sunt cei pe baza de cupru-crom, cupru-crom-bor, cupru-crom-clorură şi cupru-crom-fosfor. Dintre toţi, complexul CCA este cel mai

Scanned with OKEN Scanner

eficient datorită permanenţei sale ridicate şi protectiei faţă de biodeteriorarea lemnului.

Un alt agent de protecţie ce nu contine crom se bazează pe posibilitatea amoniacului de a complexa cupru şi a-l menţine în soluţie la pH ridicat. Şi în acest caz, arsenul se adaugă drept biocid adiţional în produsul comercial cupru arseniat amoniacal (ACA) şi arseniat de zinc şi cupru amoniacal (ACZA). Alţi produşi comerciali includ caprilatul de cupru amoniacal, carbonatul de cupru amoniacal şi compuşii de amoniu cuaternar.

5.3.3. Distribuţia componentelor şi fixarea lor în lemn

Modul de tratare şi distribuţia agenţiilor chimici depinde de structura lemnului. Structura speciilor de foioase diferă de cea a speciilor de conifere, ceea ce duce la diferenţe considerabile la aplicarea agenţilor de protecţie.

Datorita structurii mai permeabile, care asigură o bună curgere a lichidelor, se asigură o mai bună penetrare a agenţilor CCA prin seva speciilor de conifere .

Microdistribuţia agenţilor de protecţie CCA a fost studiată extensiv, demonstrându-se că, cuprul nu poate pătrunde în regiunile cristaline ale fibrilelor de celuloză, dar poate penetra zonele mai puţin ordonate ale celulozei şi hemicelulozelor. S-a arătat că, cuprul este prezent în peretele celular şi că suprafaţa lumenului este bine protejată, iar membrana vacuolelor conţine de asemenea cantităţi mari de cupru. Cuprul este deci bine distribuit atat în micro- cât şi în macrostructura arborilor tratati cu CCA.

Interacţiunea dintre agenţii de protecţie pe bază de cupru şi fungi este importantă pentru înţelegerea mecanismului activităţii de protejare. La cel mai simplu nivel, prezenţa cuprului poate acţiona selectiv inhibând acţiunea fungilor ce degradează lemnul şi selectând speciile tolerante faţă de cupru.

Cuprul acţionează drept fungicid prin precipitarea proteinelor din fungi şi prin interferenţa cu reacţiile enzimelor. Anumiţi fungi, în special cei care produc putregaiul brun şi moale sunt relativi toleranţi faţă de prezenţa cuprului şi sunt necesare cantităţi mai mari pentru producerea efectului fungicid.

Scanned with OKEN Scanner

Putregaiul brun *Poria placenta* precipită cuprul în forma insolubilă, ca oxalat, care efectiv împiedică cuprul să interfere cu metabolismul fungic .

Fungii putregaiului moale acţionează după un mecanism similar care implică formarea complecşilor cuprului cu compuşi cum ar fi polifosfatul, care şi el reduce eficienţa fungicidică a cuprului. Atât de mare este abilitatea microorganismelor de a coopera cu cantităţi ridicate de metale (peste 5,0 Kg/m^3 Cu) încât este necesară adăugarea unui biocid secundar pentru a atinge un spectru adecvat al activităţii.

Cerinţele impuse agenţilor de protecţie pe bază de cupru, ţinând cont de structura lemnului şi de modul de acţiune a fungilor sunt: cuprul trebuie să fie bine distribuit de-a lungul structurii lemnului pentru a preveni putrezirea internă a secţiunilor lemnului; trebuie adăugat un fungicid adiţional pentru a proteja lemnul de atacul fungilor toleranţi faţă de cupru; se cere ca penetrarea agentului de protecţie să se producă în peretele celular pentru o bună protecţie faţă de putregaiuri; cuprul trebuie să fie bine fixat pentru a asigura protecţia permanentă în condiţiile spălării, care poate surveni în timpul utilizării lemnului.

In ceea ce priveşte agenţii de protecţie conţinând cupru amoniacal s-a observat o creştere a penetrării lor în lemn comparativ cu cea obţinută cu compuşii CCA, dar inferioară celei cu CCA în centrul secţiunii practicate în lemn. Explicaţia acestui fapt ar putea fi capacitatea soluţiei amoniacale de a produce umflarea regiunilor polizaharidice din celule, ceea ce are drept rezultat blocarea vacuolelor şi impiedicarea curgerii libere a lichidului.

S-a reuşit punerea în evidenţă a puterii de solvatare a amoniacului lichid anhidru care produce umflarea celulozei amorfe, a hemicelulozelor, ligninei şi celulozei cristaline. Chiar la concentraţii mici ale amoniacului lichid se produc modificări microstructurale care permit penetrarea cuprului în pereţii celulari şi în regiunile intercelulare.

Studiile privind permanenţa cuprului după aplicarea din soluţii amoniacale, au dus la concluzia că, în general, nivelul cuprului este similar celui găsit în cazul compuşilor CCA.

In ceea ce priveşte mecanismele de fixare a cuprului din sistemele amoniacale, se crede că este implicată o

Scanned with OKEN Scanner

evaporare a întregii cantităţi de amoniac, sau a unei părţi din el, şi precipitarea hidroxidului de cupru insolubil, sau a arsenatului de cupru din arsenatul de cupru amoniacal.

In plus, o parte din cuprul fixat, provine din schimb ionic la poziţiile anionice hidroxilice sau carboxilice din lemn, care tind să fie ionizate în condiţiile de pH ridicat.

Datorită importanţei comerciale a compuşilor CCA s-au intreprins o serie de cercetări pentru a elucida mecanismul fixării agenţilor de protecţie în lemn, respectiv a cuprului din sistemele cromat. S-au făcut măsurători ale schimbării pH-ului. In timpul reacţiei compusului CCA cu făina de lemn, s-a testat spălarea cromului din lemn în cursul fixării, pentru a determina constantele de viteză pentru diferitele reacţii. S-au analizat de asemenea, produşii de reacţie insolubili formaţi în timpul reacţiei CCA cu compuşii model selectaţi spre a reprezenta celuloza şi lignina şi au fost puse în evidenţă spectroscopic interacţiunile în soluţie, ale compusilor model cu cromul.

Constantele de viteză ale fixării compuşilor CCA în rumeguş, determinate din analize de spălare a cromului, au fost foarte variate de-a lungul reacţiei şi de aceea s-a propus un mecanism de reacţie prin produşi intermediari şi conversia acestora în produşi finali. Măsurătorile de pH indică o creştere imediată datorită schimbului ionic şi reacţiilor de adsorbţie în lemn. Când pH-ul a atins un maxim s-a produs o bună fixare a cuprului, cromului şi arsenului.

In perioada de conversie finală se presupune că au loc reacţiile :

Arsenat de cupru acid tertiar → Arsenat bazic de cupru
Cromati + cromaţi complexaţi din lemn → Compuşi ai cromului terţiar $Cr(OH)_3$

Produşii finali la echilibru sunt :

Cupru fixat prin schimb ionic
Arsenatul de crom $Cr(III)AsO_4$
Arsenatul bazic de cupru $Cu(II)CuAsO_4$
Hidroxid de crom $Cr(III)(OH)_3$

In Tabelul 5.2. sunt prezentate speciile chimice implicate în procesele de fixare a compuşilor CCA în lemn şi perioada de precipitare.

Scanned with OKEN Scanner

Soluţiile de CCA au fost de asemenea reduse cu peroxi de hidrogen la diferite valori ale pH-ului, obţinut prin neutralizarea parţială cu hidroxid de sodiu. In timpul acestor experienţe nu au fost prezenţi hidraţi de carbon din lemn. Analizele precipitatelor indică faptul că la valori scăzute ale pH-ului se formează un arsenat acid conţinînd crom şi puţin cupru, iar la pH mai inalt precipită arsenat de cupru monohidrogen.

O schemă de reacţie complexă a fixarii constituenţilor din agenţii de protecţie CCA cuprinde trei stadii principale ale reacţiei: adsorbţie, reducere şi fixarea finală.

Tabel 5.2. *Specii chimice prezente în timpul fixării compuşilor CCA în lemn*

pH	Timp	Specii active	Formula chimică
2,5-3	0-30 min	Cromaţi, complecşi ai cromului Arsenat acid de cupru şi crom Arsenat acid de cupru	$[Cr(III)_2(Cr(VI)O_4)_3]$ reacţionează cu grupele acide din lemn $HCuCr(III)(AsO_4)$ Proporţii variabile $HCu(AsO_4)$ în rapoarte variabile
3-4	1-12 ore	Arsenat terţiar de crom şi cupru	$CuCr(III)(AsO_4)$ rapoarte variabile
4-5	12-100 ore	Arsenat de cupru Arsenat de crom Arsenat bazic de cupru	$Cu_3(AsO_4)_2$ $Cr(III)AsO_4$ $Cu(OH)CuAsO_4$
5-5,5	100-250 ore	Crom bazic Cromaţi	$Cr(III)_4(OH)_{10}Cr(VI)O_4$ $[Cr(III)(OH)2]_2Cr(VI)O_4$

5.3.4. Reacţiile compuşilor CCA cu compuşi model ai componenţilor lemnului

Pentru elucidarea reacţiilor a fost testat un agent de protecţie mixt sare/oxid - $CuSO_4$ x $5H_2O$ - CrO_3-As_2O_5, cu raport molar Cu : Cr : As, similar celui utilizat în sărurile CCA tip 2, de exemplu 1:2: 1,1. Pentru a reprezenta componentele lemnului, lignina şi celuloza, au fost utilizaţi compuşi model simpli - guiacoli şi D (+) glucoza alături de făina de lemn.

Viteza de reducere a cromului (VI) la crom (III) a fost urmarită spectrofotometric şi au fost calculate constantele de viteza pentru diferitele reacţii.

Scanned with OKEN Scanner

Când în soluţie au fost prezenţi cuprul, cromul, arsenul şi compuşii model sau amestecuri ale lor, pH-ul a crescut şi s-au format precipitate. Acestea au fost analizate, compoziţiile şi componenţii principali fiind prezentate în Tabelul 5.3.

Tabel 5.3. *Compoziţia precipitatelor la interacţia agenţiilor CCA cu compuşii model*

Compus model	%, în masă în precipitat						
	Cu	Cr	As	C	H	O	Component major
D (+) glucoza	1	21	23	3	2	49	Arsenat de crom anorganic
Guaiacol	3	16	15	24	3	40	Complex guaiacol-arsenat de crom
Amestec D(+) glucoza+gaiacol	2	20	20	15	3	40	

Din aceste rezultate şi studii asociate, s-a presupus că după fixarea agenţului de protecţie CCA tip C tot arsenul şi 50 % din crom a fost prezent sub forma de arsenat de crom $Cr(III)AsO_4$. Acesta este parţial complexat cu lignină şi parţial precipitat pe celuloză sub forma de săruri anorganice, 90 % din cupru se presupune a fi legat de celuloză şi lignină şi 10 % din cupru se presupune a fi prezent sub formă de cromat de cupru legat de lignina $CuCr(VI)O_4$, cromul ramas fiind prezent ca precipitat anorganic de complecşi ai cromului cu celuloza. Prin spectroscopie de rezonanţa electronică de spin s-a confirmat faptul că nu se formează în soluţie complecşi ai cromului cu glucoza .

Totusi, când se testează celobioza, dizaharida care participă la formeaza polimerul celulozic, în prezenţa cromului în soluţie se formează complecşi slabi ai cromului cu celobioza.

Calculele energetice au indicat că este favorizat energetic un complex de tranziţie al cromului (VI) cu unităţile de dizaharidă. S-a presupus că reducerea cromului apare în aceste poziţii spre a forma complecşi de tranziţie dizaharidă - amestec de crom (III) şi crom (VI).

In prezenţa ionilor arsenat, speciile de crom (III) sunt capabile să formeze arsenaţi de crom până când aproape tot cromul (VI) a fost redus. Calculele arată că

Scanned with OKEN Scanner

arsenaţii de crom (III) sunt slab adsorbiţi pe hidraţii de carbon, în concordanţă cu cele prevăzute anterior.

Studiile privind interacţiile guiacolului cu cromul (VI) au relevat o stare energetică favorabilă, fiind posibilă deci reacţia agenţilor CCA cu lignina.

5.3.5. Produşii de reacţie ai agenţilor CCA cu lemnul solid

Prin studii de spectroscopie cu raze X, spectroscopie IR şi RES s-a incercat caracterizarea produşilor de reacţie ai agenţilor cu lemnul solid. S-au obţinut informaţii privind oxidarea în lemn, în particular a atomilor de carbon legaţi de alţi atomi de carbon şi hidrogen sau de atomii de oxigen din grupele hidroxil sau carbonil.

Datorită existenţei tuturor acestor tipuri de legături ale carbonului atât în structurile celulozei cât şi în lignină, spectrul obţinut este compus din semnale multiple. În urma tratamentului lemnului cu compuşii CCA apare o creştere a numărului atomilor de carbon legaţi de grupele hidroxil.

Nu a fost pusă în evidenţă însă oxidarea grupelor hidroxil la grupe carboxil, dar a fost observată o descreştere a conţinutului aromatic şi de grupe carbonil pusă pe seama oxidării regiunilor aromatice şi nesaturate existente în lignină. Descreşterea conţinutului în grupe carbonil nu sugerează oxidarea grupelor hidroxil din structura hidraţilor de carbon, care ar putea fi asociată cu creşterea acestui conţinut.

Cu ajutorul spectroscopiei RES s-au obţinut informaţii privind vecinătatea moleculară a atomilor cu electroni neimperecheati, cum ar fi Cu(II) în lemn. După tratamentului lemnului cu $CuSO_4$ s-a înregistrat un spectru similar celui de la celuloza tratată cu sulfat de cupru.

Rezultatele în urma tratamentului lemnului de conifere cu agenţi CCA indică prezenţa aceluiaşi cupru hidratat ca şi în cazul tratamentului cu $CuSO_4$.

5.3.6. Mecanismul de reactie a produşilor CCA cu lemnul

Din cercetările intreprinse reiese că reacţia esenţială care are ioc în timpul fixării CCA în lemn este reducerea

Scanned with OKEN Scanner

cromului (VI) la crom (III). Reacţia consumă ionii de hidrogen şi duce la creşterea pH-ului în interiorul lemnului, în timpul fixării, arsenatul de crom fiind unul dintre produşii de reacţie principali. Cromul (VI) poate fi redus atât în prezenţa compuşilor model celulozici cât şi ligninici, dar arsenatul de crom format interactionează mai puternic cu compuşii model ai ligninei în timp ce interacţiile cromului cu celuloza sunt slabe. In zonele bogate în hidraţii de carbon, arsenaţii metalici au în principiu caracter anorganic şi sunt slab legaţi de polimerul organic. Interacţiile organice-anorganice pot fi totuşi mai puternice în cazul ligninei.

Principalul element fungicid, cuprul este prezent în mai mult decât o formă, echilibrul intre diferitele forme depinzând de compoziţia exactă a agentului CCA şi speciile de lemn. Mecanismul de fixare pentru o proporţie substanţială de cupru a fost propus a decurge prin schimb ionic. Sărurile simple de cupru, cum ar fi sulfatul de cupru sunt susceptibile de a participa la schimbul ionic în lemn, dar aceste săruri simple sunt mai puţin fixate.

Motivul pentru fixarea superioară a cuprului prin schimb ionic, când este aplicat din soluţiile CCA, este postulat a fi creşterea numărului locurilor de schimb ionic şi afinitatea acestora pentru cupru, cauzată de oxidarea componentelor lemnului în timpul reducerii cromului (VI). Formarea arsenatului de cupru insolubil va contribui de asemenea la fixarea cuprului.

S-a observat că după reacţia lemnului cu agenţii CCA a avut loc o creştere considerabilă a numărului de grupe hidroxil din lemn. Considerând compoziţia chimică a componentelor lemnului este evident că reacţiile oxidative în celuloză sau hemiceluloze ar duce la o creştere a conţinutului în grupe carboxil şi nu ar explica cele găsite experimental. Prin urmare, se pare că nu regiunile bogate în hidraţi de carbon sunt extensiv şi permanent oxidate în timpul fixării CCA ci, creşterea numărului grupelor oxidril se datorează mai probabil oxidării ligninei, care dovedeşte afinitate mai mare pentru ionii de cupru.

Există un consens printre autori, în ceea ce priveşte următorii factori mai importanţi:

Reacţia redox între Cr(VI) şi lemn consuma H^+, prin urmare, creşterea pH-ului este un element esenţial al

Scanned with OKEN Scanner

fixării, deoarece cauzează trecerea arsenaţilor metalici anorganici în forma insolubilă;

Precipitarea arsenaţilor metalici anorganici formează cea mai mare proporţie de produşi de reacţie;

Componentele chimice ale lemnului sunt modificate de către agenţii CCA, în mod particular ghemurile macromoleculare ligninice înlesnind astfel o mai bună legare a cuprului în lemn;

Complecşii arsenat - metal - lemn asigură legarea mai eficientă a metalului.

5.3.7. Implicaţii biologice

Compuşii pe bază de cupru pot suferi transformări în urma proceselor de reducere, cauzate de microorganismele tolerante faţă de cupru, sau din cauza slabei penetraţii în lemn. Este interesant de semnalat că cei mai mulţi dintre fungii toleranţi ai cuprului sunt de tipul putregaiului brun, cum ar fi *Coniophora puteana* sau *Poria placenta*, care degradează în principal celuloza şi hemicelulozele. Fungii putregaiului alb care degradează lignina nu sunt de obicei rezistenţi la acţiunea cuprului în lemnul de conifere tratat chimic, ceea ce vine în sprijinul ideei că lignina joacă un rol important în reacţiile CCA în lemnul moale.

Rolul arsenului în agenţii CCA a fost mult timp gândit doar ca insecticid şi agent de fixare, neglijându-se rolul sau foarte important drept biocid secundar, efectiv în particular împotriva multor microorganisme tolerante faţă de cupru.

In concluzie, în cazul tratamentului lemnului cu compuşi amoniacali ai cuprului sau soluţii acide de cromat de cupru principalii factori ce pot afecta performanţa tratamentului sunt:

- penetrarea agentului de protecţie în structura lemnului;
- lărgirea spectrului de activitate a agentului de protecţie pentru cooperarea cu microorganismele tolerante faţă de cupru;
- fixarea elementelor fungicide.

Cerinţele impuse agenţilor de protecţie, derivate din natura speciilor de lemn şi mecanismele degradării sunt bine satisfăcute de către agenţii CCA. Arsenul este prezent atât ca biocid faţă de fungii toleranţi faţă de cupru cât şi ca

Scanned with OKEN Scanner

insecticid. Cuprul este distribuit uniform de-a lungul structurii macro- şi microscopice a lemnului inclusiv în pereţii celulari. Cele două elemente, cuprul şi cromul sunt bine fixate în agentul de protecţie CCA mai ales când componentele sunt prezente în aceleaşi rapoarte ca în sărurile CCA de tip 2.

5.4. Compuşi anorganici ai borului

Pentru a îmbunătăţi rezistenţa lemnului faţă de atacul agresiv al microorganismelor ce produc degradarea lui, în ultimii ani s-a recurs la tratamentele secundare, în situ, prin injectarea în lemn a unor paste sau substanţe chimice difuzibile, cum ar fi fluorurile sau mai ales boraţii anorganici, care prezintă avantajele unui larg spectru de activitate biologică şi o bună difuzibilitate.

Tratamentele antifungice primare, efectuate, de exemplu, sub presiune pot avea o eficienţă redusă datorită penetrării limitate a substanţelor chimice în "inima" lemnului, ceea ce o expune riscului atacului fungic. Datorită toxicităţii mai scăzute, agenţii de protecţie pe bază de boraţi cunosc în ultimul timp, din consideraţii de protecţie a mediului o mare dezvoltare. Utilizaţi singuri, se ştie că boraţii formează complexe slabe, reversibile, cu diolii din lemn. Structuri similare se pot forma cu componentul borat în timpul procesului de fixare a agentului chimic borat de cupru cromat (CCB) în lemn, dar acesta este slab fixat şi este "spălat" reversibil din agentul CCB în timpul tratamentului. Boraţii pot totuşi influenţa procesul de fixare a cuprului şi cromului din CCB în lemn în mod diferit faţă de modul cum acţionează arsenul din CCA şi astfel, în mod indirect să crească performanţa agenţilor de protecţie pe baza de cupru şi crom. În ideea de a mări capacitatea de fixare a agenţilor de protecţie pe bază de bor în lemn, s-a incercat complexarea sa cu sorbitol.

5.5. Aspecte privind rolul apei din lemn în procesele de biodegradare şi bioprotecţie

Lemnul diferă de majoritatea materialelor utilizate, prin proprietăţile sale higroscopice şi schimbului continuu de umiditate cu mediul.

Scanned with OKEN Scanner

Atât din punct de vedere al protecţiei chimice cât şi al performanţelor sale "in serviciu", conţinutul de umiditate în lemn este foarte important. Degradarea microbiologică poate surveni numai dacă lemnul prezintă un conţinut de umiditate de peste 20 - 22 % faţă de masa sa totală.

Fungii ce il degradează pot acţiona doar când conţinutul în umiditate este deasupra punctului de saturaţie a fibrei (aprox. 28-30 %). În termeni largi, apa poate fi găsită în lemn în trei forme de bază:

- apa legată în pereţii celulelor;
- apa liberă sau capilară în cavităţile celulare;
- vapori de apă în cavităţile celulare.

Punctul de saturaţie a fibrei este definit ca fiind conţinutul în umiditate la care cavităţile celulare sunt goale de apa lichidă dar pereţii celulari sunt totuşi saturaţi cu apa legată.

Apa liberă sau capilară este de obicei îndepărtată sub punctul de saturaţie a fibrei pentru a permite materialelor de protecţie să pătrundă în lemn, în cazul tratamentului primar. Apa poate reintra în lemn pe diferite căi, în mod particular în situaţii externe, spre a reumple cavităţile celulare la niveluri sub sau deasupra punctului de saturaţie a fibrei. In aceste condiţii orice lemn netratat chimic, în special " inima " lemnului, este predispus atacului fungic care utilizează sisteme de enzime difuzibile în apa liberă din cavităţile celulare spre a cataliza degradarea substanţelor pereţilor celulari, cum ar fi de exemplu celuloza.

Inţelegerea principiilor ce stau la baza existenţei şi dinamicii apei în lemn şi a posibilităţii de redistribuţie a ei este de o importanţă fundamentală, în dezvoltarea procedeului de tratament secundar bazat pe substanţe chimice difuzibile în apa. Dacă un astfel de agent de protecţie este plasat în circuitul apei el va fi dizolvat şi distribuit odată cu apa. Apa, acţionînd ca un solvent intern este transformată în soluţie de protecţie care va reduce sau elimina riscul atacului fungic, creat prin simpla prezenţă a apei.

Metodele tratamentului secundar, dezvoltate în ultimii zece ani se bazează pe utilizarea boraţilor anorganici. Compuşi ai borului cum ar fi: amestecuri acid boric - borax sau octaborat de dinatriu tetrahidratat ($Na_2B_8O_{13} \times 4H_2O$) au fost utilizate de-a lungul timpului ca

Scanned with OKEN Scanner

agenţi de pretratament, în soluţie apoasă, prin metode de difuziune.

După înţelegerea rolului apei în lemn, s-au dezvoltat procesele de tratament secundar prin utilizarea agenţilor de protecţie solizi, difuzabili în apă. Astfel, s-au conceput compuşi care să prezinte maximă solubilitate şi în acelaşi timp concentraţie maximă de bor drept ingredient activ, cum este de exemplu sistemul bazat pe oxid de sodiu (Na_2O) şi oxid boric (B_2O_3). Acesta atinge o solubilitate ridicată a B_2O_3 prin amestecarea diboratului de sodiu ($Na_2B_4O_7$ x $10H_2O$) şi acidului boric (H_3BO_3) în anumite proporţii, solubilitatea maximă fiind atinsă la proporţia Na_2O : B_2O_3 de 1: 3,8.

Procedeele de tratare secundară a lemnului pe bază de compuşi ai borului asigură pe lângă o protecţie antifungică superioară şi o bună protecţie ignifugă contribuind la prelungirea timpului de viaţa a obiectelor de lemn sau la optimizarea conservării resurselor forestiere.

5.6. Compuşi de amoniu cuaternari

Compuşii de amoniu cuaternari (AAC) au fost intens testaţi ca agenţi potenţiali de protecţie a lemnului. Se presupune că aceşti compuşi interacţionează cu lemnul în primul rând printr-un mecanism de schimb ionic. Grupele funcţionale acide din lignină ca şi acizii carboxilici şi hidroxilii fenolici pot fi centre reactive pentru un astfel de schimb ionic. Afinitatea compuşilor de amoniu cuaternar faţă de componentele individuale ale lemnului urmează în ordinea: lignina, hemiceluloze şi celuloză, iar afinitatea faţă de lignină creşte cu creşterea pH-ului. Afinitatea ridicată faţă de lignină conduce probabil la o adsorbţie foarte scăzută pe celuloză, ceea ce asigură o protecţie scăzută a degradării celulozei de către fungii putregaiului brun.

Cercetări recente au demonstrat efectul pH-ului asupra ionizării protonilor din grupele acide ale ligninei şi cum aceasta influenţează adsorbţia compuşilor cuaternari de amoniu. La pH ridicat ei sunt total adsorbiţi când concentraţia în soluţia de tratare este mai mică decât cea necesară poziţiilor reactive disponibile din lignină. Această adsorbţie a compuşilor cuaternari de amoniu are loc în

Scanned with OKEN Scanner

primul rând pe grupele carboxilice care sunt mult mai acide decât grupele hidroxil fenolice.

Cercetările evidenţiază că doar aproximativ o moleculă este adsorbită pentru fiecare cinci unităţi de lignină (C_9), probabil din cauza efectelor sterice.

Natura de agent tensioactiv a compuşilor de amoniu cuaternari pusă în evidenţă, a contribuit şi ea la rezultatele bune obţinute cu aceşti produşi în curs de cercetare în domeniul protecţiei lemnului.

5.7. Agenţi de protecţie a lemnului solubili in solvenţi organici

Agenţii chimici de protecţie a lemnului pe bază de solvenţi organici s-au dezvoltat incepînd din deceniul al cincilea spre a asigura un tratament eficient al lemnului, fără efectele secundare nedorite ale agenţilor de protecţie în solutie apoasă, cum ar fi umflarea sau contractarea lemnului, care duc la modificări ale dimensiunilor şi caracteristicilor suprafeţei.

In acest tip de agenţi de protecţie, ingredientele, componentele active în protecţie sunt dizolvate într-un solvent organic nepolar care poate fi volatil - caz în care agentul de protecţie se numeşte " agent de protecţie pe baza de solvent uşor" (LOSP), sau un solvent nevolatil, în cazul produselor de protecţie "pe bază de ulei greu". In reţetele acestor agenţi de protecţie pot fi incluse şi alte materiale care să-i mărească performanţele la utilizare, cum ar fi de exemplu coloranţi sau materiale de impermeabilizare.

5.7.1. Ingrediente active in agenţii chimici organici de protecţie a lemnului

Substanţele active ce stau la baza agenţilor de protecţie a lemnului trebuie să fie capabile să prevină atacul fungic sau al insectelor din momentul aplicării tratamentului şi până la sfârşitul vieţii componentului din lemn tratat. Ţinând cont de toate cerinţele, doar puţine substanţe chimice organice au devenit utilizabile în agenţii de protecţie a lemnului, de exemplu:

Scanned with OKEN Scanner

a) *Fungicide*	Concentraţie tipică
Pentaclorofenol(PCF)	5 %
Oxid de tributilstaniu (TBSnO)	1%
Naftenat de cupru	2,75 % Cu
Naftenat de zinc	2 - 3 % Zn
Cupru - acypetacs	17 % (2,75 % Cu)
Zinc - acypetacs	14,5 % (3 % Zn)
Diborat de trihexilen glicol	1 % (acid boric)
Azaconazol	
b) Insecticide	
Lindan	0,5 - 1 %
Dieldrin	0,5 - 1 %
Permetrin	0,1 - 0,2 %
Cypermatrin (Deltametrin)	0,05 – 0,1%

Ultimele patru, respectiv trei, produse din cele două clase sunt intrate în uz în ultimii zece ani.

c) Solvenţi

Solvenţii folosiţi sunt compuşi alifatici din petrol de tip kerosen, cu punct de fierbere 140 – 270°C. Pentru uscare mai rapidă poate fi folosit white spirit (p.f. = 140 - 200°C). In unele cazuri, când există o competiţie directă cu creozotul este preferat un solvent greu, nevolatil cu p.f. cuprins în intervalul 180 - 360°C.

Unele ingrediente active, cum ar fi pentaclorfenolul nu sunt suficient de solubile în solvenţii uzuali ieftini cum ar fi kerosenul şi white spirit şi de aceea trebuie adăugat un material auxiliar pentru a creşte solubilitatea sistemului, tipici fiind trixilenilfosfat, dioctilftalat şi diacetonalcoolul.

Ingredientele active cristalizate, cum ar fi pentaclorofenolul şi lindanul pot să migreze la uscare şi să cristalizeze pe suprafaţa. Unii cosolventi, cum ar fi trixilenilfosfatul pot preîntâmpina acest efect (5 - 7 %) faţă de o soluţie 5 % pentaclorofenol în kerosen.

In cazul unui cosolvent volatil se mai pot adaugă agenţi de antimigrare cum ar fi: petrolul şi răşinile cumarona - indan.

Utilizarea unei combinaţii de ingrediente active poate evita utilizarea unui cosolvent sau a agenţilor antimigratori.

Astfel de exemplu, în cazul în care se utilizează naftenat de zinc plus pentaclorofenol, naftenatul de zinc acţioneaza atât ca agent antimigrator cât şi drept cosolvent, în timp ce intr-un amestec de pentaclorofenol şi

Scanned with OKEN Scanner

TBSnO cea mai mică concentraţie de pentaclorofenol necesară (1,75 %) este sub solubilitatea sa în kerosen.

d) Agenţi de impermeabilizare şi coloranţi

Cel mai comun agent de impermeabilizare este ceara de parafină, în concentraţie de 0,5 - 2,0 %. Se mai poate include o raşină care să reducă efectul cerei asupra uscării şi aderării, cum ar fi petrolul sau cumarona, sau mai nou siliconii.

5.7.2. Proprietăţi şi performanţe ale agenţilor chimici organici de protecţie a lemnului

Cea mai importantă proprietate a unui agent chimic de protecţie a lemnului pe bază de compuşi organici este rapida penetrare şi absenţa modificării dimensionale a lemnului. Alte proprietăţi ce-i lărgesc sfera de activitate sunt: stabilitatea chimică, absenţa mirosului rezidual, uscarea rapidă, păstrarea rezistenţei lemnului după aplicare şi faptul că nu provoacă coroziunea metalelor ce pot veni în contact cu piesele de lemn tratat chimic.

5.7.3. Chimia ingredientelor active din agenţii chimici organici de protecţie a lemnului

5.7.3.1. Carboxilaţi metalici

Naftenatul de cupru a fost identificat ca agent potenţial de protecţie a lemnului în urma analizei compoziţiei petrolului şi a utilizării componentelor sale, incă din secolul trecut, sub denumirea de "Cuprinol", fiind alături de creosot unui dintre agenţii de protecţie cu cea mai lungă perioada de aplicare. Prezintă şi avantajul lipsei de culoare, în timp ce compuşii cuprului sunt de culoare verde.

Acizii naftenici apar în mod natural în petrolul neprelucrat, conţinutul variind considerabil cu sursa de petrol. In tehnicile vechi de rafinare, aceşti acizi erau consideraţi produşi secundari şi erau extraşi şi folosiţi drept combustibili, sau erau distruşi la cracare.

Acizii naftenici sunt ei insişi fungicide efective, moderate şi testele făcute pe lemn şi materiale textile au indicat că sunt mai putin eficienţi comparativ cu carboxilaţii precum stearatui, oleatui, linoleatul, etc.

Scanned with OKEN Scanner

5.7.3.2. ACYPETACS

Acizii carboxilici saturaţi cu catena aciclică ramificată produşi prin procedeele OXO sau Koch incep să fie folosiţi ca agenţi de protecţie din deceniul al şaselea. Cercetările au pus în evidenţă faptul că sărurile lor de cupru şi zinc au o activitate fungicidă similară naftenaţilor, dar sunt mai slab legaţi în lemn. Combinaţiile acizilor primari şi secundari (sinteza OXO) cu acizii terţiari (procedeul Koch) prezintă eficientă superioară faţă de aceea a fiecăruia separat şi mai apropiată de cea a naftenaţilor. Cunoscuţi sub denumirea de Acypetacs de zinc sau cupru, aceşti produşi cunosc o largă utilizare în prezent, de aceea este util de precizat mai multe informaţii despre compoziţia şi structura lor.

Acizii naftenici, materiale de origine naturală reprezintă amestecuri de substanţe chimice diferite, în mod esenţial insă acizii carboxilici ai ciclopentanului şi ciclohexanului substituiţi cu grupe alchil, cu grupele acide în catenele laterale.

Zincul formează atât săruri normale cât şi bazice cu acizii carboxilici, soluţiile zincului cu acizii naftenici pot fi preparate în rapoarte molare de la 1:2 (sarea normală) la peste 1:1. Măsurătorile de vâscozitate ale soluţiilor cu conţinut egal de zinc indică un minim la 1,3 : 2, ceea ce corespunde unui compus $Zn_4(Acid)_6O$ şi poate indica o structură cum ar fi cea sugerată pentru acetatul de oxid de beriliu. La cantităţi mai mari de atomi de zinc şi molecule de acid (C_{20}, valoare acidă 180) pot apărea probleme sterice, aspecte care sunt incă neelucidate.

Compuşii organici ai zinculúi, de exemplu 2-etil - hexanoat de zinc, au o mare eficientă faţă de fungii şi insectele care atacă lemnul şi sunt recomandaţi pentru aplicări interne, în special dacă se urmăreşte evitarea neajunsurilor tratamentelor cu alţi agenţi chimici care pot provoca colorarea (naftenatul de cupru colorează în verde) sau toxicitatea ridicată a pentaclorofenolului. De asemenea, au avantajul unei toxicităţi reduse - conţinutul în zinc de 22 % ca atare poate fi suplimentat în soluţie de white spirit la 12 % conţinut de metal (de ex. la 2-etil-hexanoat de zinc). Compuşii pot fi diluaţi intr-un solvent organic volatil, de obicei white spirit, care dupa tratament (prin imersare, pulverizare, aplicare cu pensula) se evaporă total.

Scanned with OKEN Scanner

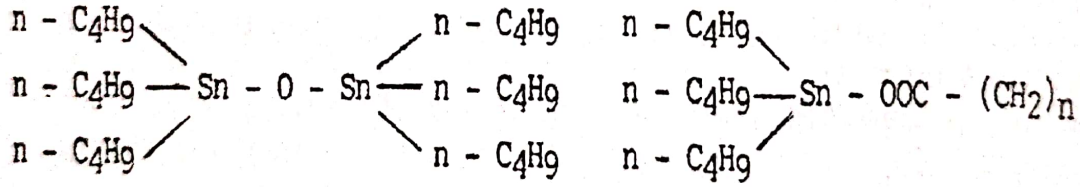
Prin combinarea pentaclorofenolului cu octatul de zinc se obţine zinc pentaclorofenol, volatilitatea şi viteza de spălare a pentaclorofenolului vor fi astfel reduse, în timp ce activitatea fungicidă va fi conservată.

Reţetele pe bază de 2-etilhexanoat de zinc pot fi îmbogăţite şi cu compuşi din gama hexaclorciclohexanului sau Piretroide cum ar fi Permetrin sau Cypermetrin, care le conferă proprietăţi fungicide şi insecticide superioare. O bună protecţie a lemnului se realizează şi prin utilizarea pentru tratament a soluţiilor 1-2 % de diclofluanid.

5.7.3.3. Compuşi organo metalici. Compuşi triorganostanici

Activitatea biocidă a compuşilor triorganostanici a fost cunoscută încă din anii 1950 dar, din deceniul al şaptelea de abia, compuşii trialchilstaniu sunt comercializaţi pe scară largă drept biocizi în domeniul protecţiei plantelor şi în special a lemnului.

Dintre aceşti compuşi, aplicaţi ca fungicide se remarcă mai ales tri-n-butil-staniu oxidul (TBSnO) cu sinonimele bis-(tri-n-butilstaniu) oxid sau hexa-n-butil-distanoxan şi esterul acidului carboxilic cu catena mai lungă tri-n-butilstaniu naftenat (TBSnN), ale căror formule sunt:



Tri-n-butilstaniu oxid (TBSnO)

Tri-n-butilstaniu naftenat (TBSnN)

TBSnN se formează prin reacţia dintre TBSnO şi acid naftenic care este un amestec de acizi carboxilici cu catene de lungimi diferite, de unde şi caracteristicile fizice diferite ale TBSnN care vor depinde de acidul naftenic utilizat. Atât TBSnO cât şi TBSnN prezintă volatilitate şi solubilitate scazută în apă şi prin urmare nu vor putea fi "spălaţi" uşor din lemnul tratat.

Compuşii organostanici sunt compatibili cu multe din ingredientele din agenţii de protecţie, cum ar fi : solvenţi, răşini, pigmenţi, fungicide şi insecticide.

Scanned with OKEN Scanner

In ceea ce priveşte chimismul acestor esteri în acţiunea lor asupra lemnui nu se cunosc încă bine nici mecanismul de protecţie contra atacului fungilor, nici natura interacţiilor cu componentele lemnului. Sunt în curs de cercetare reacţiile de esterificare ale TBSnO cu grupele hidroxil terminale ale celulozei sau formarea speciilor de tip carbonat. Cercetările recente au relevat şi posibilitatea degradării acestor compuşi în lemnul tratat, la specii inferioare de butilstaniu, în anumite condiţii şi au fost propuşi şi stabilizatori pentru îmbunătăţirea stabilităţii fungicidelor pe bază de staniu organic.

TBSnO şi TBSnN au un domeniu larg de activitate fungicidică. Ei sunt foarte eficienţi contra fungilor ce distrug lemnul, *Basidiomycete*, în particular, împotriva fungilor putregaiului brun care distrug celuloza din lemn, şi a fungiilor putregaiului uscat, dar mai puţin activi împotriva putregaiului alb şi moale care atacă atât celuloza cât şi lignina, de aceea sunt necesare concentraţii mai mari ale acestor substanţe sau combinaţii cu alte substanţe biocide.

În general eficienţa compuşilor tributilstanici depinde direct de conţinutul de tributilstaniu şi este independentă de natura anionului ataşat grupării tri-n-butilstaniu. Comparativ cu TBSnO, este necesară aproximativ dublul cantităţii de TBSnN pentru a atinge aceeaşi eficacitate fungicidă. Datorită slabei lor solubilităţi în apă, cei doi compuşi sunt aplicaţi ca agenţi de protecţie a lemnului sub formă de soluţii în solvenţi organici, în concentraţii de 1,3 %. Totuşi s-a constatat o activitate antifungică mărită a TBSnO şi TBSnN sub formă de soluţii apoase comparativ cu reţetele pe bază de solvenţi organici. De aceea au fost puse la punct produse antifungice ale TBSnO şi TBSnN emulsionaţi în apă cu ajutorul unor emulgatori speciali, de tipul sărurilor de amoniu cuaternar. Agenţii de protecţie organostanici pot fi utilizaţi şi în combinaţie cu alte co-biocide, care le lărgesc spectrul de activitate fungicidă şi le creşte eficienţa.

Un astfel de produs în emulsie apoasă este cel pe bază de TBSnN şi azaconazol [1-(2-(2,4 - diclorfenil)-1,3-dioxolan-2-il)-metil-1H-1,2,4-triazol] cu care se obţine o bună protecţie faţă de acţiunea putregaiului alb, *Coriolus versicolor*, astfel mai puţin sensibil faţă de compusul organostanic.

Scanned with OKEN Scanner

5.7.3.4. Compuşi organici clorurati - pentaclorfenolul

Prima utilizare a pentaclorofenolului ca agent de protecţie a lemnului datează încă din 1930, el devenind, alături de creosot, cel mai folosit agent de protecţie, incluzând toate posibilităţile de aplicare (sub presiune, prin imersare, pulverizare, aplicare cu pensula) şi domeniile de utilizare datorită spectrului larg de proprietăţi biocide. Totuşi, din cauza toxicităţii sale mari, mai ales a impurităţii sale - dioxina, utilizarea sa a devenit în ultimul timp mai restrictivă.

5.7.3.5. Lindanul

Lindanul este izomerul gama pur (99 %) al hexaclorciclohexanului (HCH), un insecticid şi fungicid puternic cu o bună persistenţă, şi este utilizat extensiv ca agent de protecţie prevenind sau eradicând atacul insectelor asupra lemnului. Ca rezultat al utilizării sale în agricultură a devenit larg răspândit în mediu, existând serioase controverse asupra folosirii sale, din motive de protecţie a apei şi a solului.

5.7.3.6. Dieldrin

O serie de insecticide pe bază de hidrocarburi clorurate incluzând dieldrinul, aldrinul şi clordanul au fost utilizate ca agenţi de protecţie a lemnului. Folosirea lor a devenit restrictivă datorită efectelor de poluare a mediului.

5.7.3.7. Piretroide sintetice

Insecticide cu spectru larg, pe bază de permetrin, cipermetrin şi deltemetrin (cu structuri asemănătoare compusului natural piretrum) cunosc o largă utilizare în locul lindanului, din cauza toxicitatii mai reduse, în produşii de protecţie a lemnului.

5.7.3.8. Alţi compuşi clorurati activi

Derivaţi naftalinici cloruraţi, fie ca amestec al compuşilor mono- sau di- ca policlornafteiene, sunt utilizaţi

Scanned with OKEN Scanner

drept ingrediente active în compuşi de protecţie a lemnului, dintre aceştia orto-fenilfenolul a fost şi este cel mai utilizat.

5.7.3.9. Esterii organici al borului

In ultimii ani compuşii organici ai borului cunosc o largă utilizare ca substanţe de protecţie a lemnului datorită eficienţei contra unei game largi de microorganisme ce atacă lemnul, relativ slabei toxicităţi şi impactului limitat asupra mediului.

Compuşii anorganici pe bază de bor erau cunoscuţi şi utilizaţi ca agenţi de protecţie de multă vreme, deşi prezintă inconvenientul punctelor de topire ridicate (in jur de 800 °C), preţului de cost ridicat şi dificultăţii de obţinere.

De aceea a apărut alternativa unor substanţe de protecţie tip esteri hidrolizabili ai borului. Aceşti compuşi, având puncte de topire scăzute (mai mici de 200 °C) pot fi descompuşi în elemente mai uşor decât în cazul compuşilor anorganici ai borului.

Esterii borului reacţionează cu apa din lemn şi formează acid boric şi glicol (sau alcool), difuzia având loc chiar în prezenţa unui nivel redus al umidităţii.

$$B(OR)_3 + 3H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 3ROH$$

In Tabelul 5.4 sunt prezentaţii căţiva dintre esterii solizi ai acidului boric preparaţi dintr-o varietate de compuşi hidroxilici (alcooli, glicoli, alcanolamine), care diferă între ei prin puncte de topire, stabilitate hidrolitică şi conţinutul efectiv de acid boric.

In unele cazuri, conţinutul efectiv de acid boric a fost mărit prin adaugare de H_3BO_3 şi de octaborat de sodiu tetrahidratat, ($Na_2B_8O_{13} \times 4H_2O$).

Un alt ester folosit în ultimul timp ca agent de protecţie cu bune rezultate este diboratul de trihexilenglicol.

Drept ingrediente utilizate în cantităţi limitate, pot fi amintite: diclorfluanid (N-dimetil, -fenil-N'-fluorodiclorometiltio-sulfamidă), în particular când se cere rezistenţă la pătare a lemnului, carbedazim (metil - benzimidazol - 2 - ilcarbamat) şi oxin - cupru (8-hidroxichinolat de cupru).

Agenţii de protecţie pe bază de solvenţi organici sunt potenţial cei mai buni, ei penetrează repede în lemn fără efecte detrimentale, pot fi aplicaţi în orice situaţie, prin

Scanned with OKEN Scanner

orice tip de tehnică şi manifestă activitate fungicidă superioară în lemn. Problemele care trebuiesc rezolvate însă şi în cazul lor sunt cele de protecţie a mediului, orientând cercetările spre agenţi chimici cu toxicitate mai redusă şi îmbunătăţind sistemul de solvenţi.

Tabel 5.4. *Agenţi de protecţie pe baza de amestecuri de esteri ai acidului boric*

Proba	Alcool	Acid boric, %	Temperatura de topire (°C)
A	2,2 - dimetil – 1,3 - propandiol	34,9	180
A_1	A + oxid boric	120,7	140
B	2,3-dimetil -2, 3 - butandiol	33,7	180
C	2,6 - dimetil - 4 - heptanol	13,7	90
D	2 - metil 2,4 - pentandiol	41,2	75
D_1	D + acid boric	70,9	68
D_2	D + acid boric	70,9	150
D_3	D + acid boric	80,1	80
D_4	D + $Na_2B_8O_{13}$ x 4 H_2O	76,6	75
E	Alcanolamina	30,9	140
F	Etilenglicol	61,2	130
G	2 - metil - 2,4 - pentandiol	38,9	70

5.7.3.10. Creosotul

Nu putem incheia trecerea în revistă a agenţilor chimici de protecţie pe bază de solvenţi organici fără să amintim creosotul, unul dintre cei mai vechi agenţi de protecţie a lemnului. Creosotul este un produs secundar al prelucrării cărbunilor sau a cocsului metalurgic, la temperaturi înalte (1000 - 1200°C) sau în ultimul timp la temperaturi mai joase (600 - 700°C). În urma proceselor chimice se formează un produs secundar cu conţinut mai mic în hidrocarburi aromatice şi mai mare în fenoli, comparativ cu gudronul de temperatură mai înaltă.

In Tabelul 5.5 este redată compoziţia a două tipuri de creosot, obţinute prin procesul ***Coalite*** de distilare a cărbunelui.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5.5. *Compoziţia a două tipuri de creosot*

Component chimic	CREOSOT	
	Tip A , %	Tip B , %
Trimetilbenzen	4,0	1,2
Inden şi metilindeni	0,7	2,0
Naftalină	8,7	14,9
Tionaftalină	0,4	0,4
Chinolină	0,5	0,7
Metilnaftalenă	3,6	6,0
Bifenil	0,8	1,1
Dimetilnaftalină	1,9	2,8
Acenaften	4,1	5,4
Dibenzofuran	3,3	3,6
Fluoren	4,1	4,6
Metilfluorene	3,8	3,1
Dibenzotiofen	1,0	0,7
Fenantren	14,7	11,9
Metilfenantren	1,0	0,7
Antracen	1,1	1,5
Metilantracen	5,5	3,4
Carbazol	1,0	1,0
Fluorantren	9,4	6,3
Piren	7,1	4,6
Benzopiren	32 ppm	9 ppm
Fenoli	3	3
Hidrocarburi saturate	1	1

Din tabel se observă şi prezenţa componentului benzopiran, dupa cum poate fi dedus din punctul său de fierbere (496° C) dar în cantităţi foarte mici.

Proprietăţile fizice ale creosotului sunt :

- punct de fierbere : aprox.200 - 400° C.
- densitate: 0,910 -1,17 g/cm^3 la 25° C
- vâscozitate: 4 - 14 mm^2/s la 40° C
- inflamabilitate: peste 66° C
- solubilitate în apă : nemiscibil

Din cercetările intreprinse asupra diferitelor suporturi de materiale, printre care şi lemnul, tratate cu creosot s-a concluzionat că acesta nu modifică masa, rezistenţa la tracţiune şi rezistenţa la coroziune a mostrelor tratate. Un

Scanned with OKEN Scanner

avantaj important al acestui tratament îl constituie creşterea rezistenţei ignifuge a lemnului şi scăderea conductivităţii electrice, ceea ce avantajează utilizarea stâlpilor impregnaţi cu creosot la susţinerea instalaţiilor electrice.

S-au intreprins şi studii biologice asupra fracţiilor distilate derivate din creosot, a reziduurilor de distilare şi a componentelor individuale, cu care au fost tratate trei tipuri de fungi: *Coniophora cerebella*, *Poria vaporaria şi Lentinus lepideus*. In cazul fungului *Poria vaporaria*, fracţia cu p.f. peste 180° C are o eficienţă mai mare comparativ cu cele care fierb la temperaturi mai joase. Fracţiile individuale cu p.f. intre 200 - 360° C prezintă o eficacitate similară faţă de aceşti fungi.

Un agent de protecţie pe bază de creosot trebuie să se caracterizeze printr-un reziduu cu p.f. peste 355° C în cantitate de 40 - 50 % faţă de totalul conţinutului.

Pentru imbunătăţirea acţiunii fungicide se pot adaugă aditivi, cum ar fi compuşi ai cuprului sau organostanici.

Deşi este un excelent agent de protecţie, creosotul prezintă dezavantajul mirosului şi a exudaţiei de pe suprafaţa lemnului tratat, ceea ce îi restrânge domeniul de utilizare la tratarea stâlpilor de telegraf şi a traverselor de cale ferată. In ideea imbunătăţirii proprietăţilor sale sunt în studiu sisteme pe bază de emulsii apoase de creosot.

5.8. Agenţi chimici de protecţie a lemnului cu acţiune fiziologică antifungică

O cale interesantă de protecţie a lemnului o reprezintă inhibarea creşterii fungilor ce produc degradarea prin interferenţa în metabolismul lor a unui agent chimic nemetabolizabil, cum este de exemplu aminoacidul α-aminoiso-butilic (AIB). Principiul utilizării acestui agent chimic se bazează pe faptul că fungii *Basidiomycetelor* ce produc degradarea lemnului sunt adaptate metabolic să utilizeze lemnul drept singura lor sursă de hrană.

Deoarece azotul este rar în lemn, dezvoltarea acestor fungi depinde de un echilibru fragil între preluarea compuşilor cu azot din mediu şi eliberarea lor prin implicarea în procesele de creştere şi sinteză de enzime extracelulare. Acest echilibru poate fi perturbat alimentând

Scanned with OKEN Scanner

fungii cu un aminoacid nemetabolizabil, cum ar fi AIB care este preluat prin acelaşi mecanism ca şi aminoacizii metabolizabili, dar nu va putea fi folosit în metabolismul azotului fungilor în locul aminoacizilor metabolizabili. Cel mai vulnerabil la interferenţele chimice este procesul de nutriţie al fungilor care are la baza azotul. Toţi fungii necesită compuşi ai carbonului şi azotului pentru metabolism, dar pe când carbonul este abundent în lemn, azotul este rar, fiind prezent sub forma unei proteine ce se găseşte în pereţii celulari ai celulozei insolubile în apă, impregnaţi cu lignina.

Raportul C/N nu este mai mare de 500:1. Cum lemnul este singura sursă de hrană, fungul trebuie să solubilizeze celuloza spre a ajunge la proteina, sa-şi asigure astfel azotul necesar pentru alungirea hifelor, transferul nutrienţilor în soluţie pentru creşterea coloniei şi sinteza enzimelor şi a materialului celular nou.

Fungul *Serpula lacrymans* poate concentra azotul absorbit din lemn până la un conţinut al miceliului de 37 mg N/g comparativ cu concentraţia iniţială în lemn de 0,6 mg/g şi să-l recicleze din zonele îmbătrânite ale coloniei spre zonele de creştere. Nivelul azotului normal în lemn s-a evidenţiat a fi limitativ pentru producţia de materie fungică uscată şi pentru degradarea celulozei. Hifele fungului pot transfera compuşii cu azot de-a lungul coloniei după necesităţi, sub forma aminoacizilor liberi solubili. Există deci un echilibru intrahifal între sinteza de proteine şi scindarea lor sub formă de aminoacizi, care este reglat de utilizarea azotului şi anume la consumarea de azot este scindată mai multă proteina şi mobilizată sub forma de aminoacid liber.

Efectul acidului α-aminoisobutiric asupra fiziologiei fungilor se bazează pe similitudinea structurală cu alanina, aminoacid utilizat drept sursă de azot de către fungi, care-l obţin prin hidroliza proteinelor sau prin sinteză, în urma reacţiilor metabolice de transaminare, îl acumulează activ şi îl scindează prin dezaminare la acid piruvic. Ca şi alanina, AIB este preluat activ de hifele fungilor în procesul de transport al proteinelor localizate în membrana celulară, care manifestă specificitate şi selectivitate pentru diferiţi amino-acizi. Preluarea AIB-ului de către hifele de *Serpula lacrymans* nu este inhibată de prezenţa în mediul de cultură a aminoacidului utilizabil, acidul glutamic; totuşi AIB este

Scanned with OKEN Scanner

preferat acidului glutamic de către sistemul de transport al aminoacizilor. Deşi AIB "înşeală" sistemul de transport, odată pătruns în celulă nu este metabolizat. Miceliul fungului alimentat cu AIB marcat cu ^{14}C nu eliberează $^{14}CO_2$ şi nu sintetizează nici un material insolubil radioactiv iar AIB nemarcat inhibă sinteza materialului insolubil din acidul glutamic marcat cu ^{14}C. Cromatografic s-a pus în evidenţă prezenţa AIB cu carbon marcat, ca singur compus în extractul micelar la 24 ore de la nutriţie, comparativ cu glutamatul cu carbon marcat care eliberează $^{14}CO_2$ la câteva minute după nutriţie. Prin adăugare de 10 % AIB în mediul de creştere, glutamatul s-a redus la jumătate, o relaţie de control interesantă cu ajutorul AIB a acidului glutamic care este intermediarul cheie în metabolismul azotului fungic şi în mobilizarea lui de-a lungul coloniei.

Odată instalat în hife, AIB este translocat de-a lungul coloniei în acelaşi mod ca aminoacidul utilizabil şi constituie un agent de marcare a mişcării azotului, deoarece el nu este metabolizat. Coloniile de fungi sunt responsabile pentru folosirea AIB şi diminuarea vitezei de dezvoltare. Concentraţiile care inhibă creşterea de ordinul a 1 % AIB au un efect mic asupra biomasei. Examinările microscopice arată că forma hifelor este alterată, iar alungirea lor, cu viteza normală de 3 mm/zi este înlocuită prin creşterea numărului de ramificaţii laterale, colonia fiind limitată în extindere. Efectul este durabil la o singură aplicare şi efectiv timp de opt luni. Astfel, AIB controlează atacul fungic alterând dezvoltarea fără omorârea fungilor, sau inhibând creşterea biomasei. Acţiunea paramorfogenică este un mod de control promiţător când se cere o toxicitate scăzută, inhibiţia dezvoltării fungilor de către AIB fiind pusă în evidenţă la 18 specii de putregaiuri ale lemnului, chiar la concentraţii de 1 % AIB.

5.9. Agenţi pentru protecţia lemnului pe bază de produse naturale

In ultimii ani s-au efectuat cercetări intense pentru a dezvolta noi metode destinate îmbunătăţirii durabilităţii lemnului şi pentru a elucida mecanismele de acţiune a agenţilor conventionali de protecţie. Compuşii vizaţi trebuie

Scanned with OKEN Scanner

să fie eficienţi, să prezinte siguranţă în utilizare şi să aibă o influenţă cât mai redusă asupra mediului inconjurător.

Anterior, s-a arătat că lemnul reprezintă un material compozit complex care constituie o sursă excelentă de polizaharide pentru diferite organisme (microorganisme şi insecte). Lemnul suferă cele mai severe degradări sub acţiunea fungiilor putregaiului brun care atacă polizaharidele prin intermediul unor reacţii oxidative mediate prin radicali şi prin enzime hidrolitice. In faza iniţială a degradării polizaharidelor, fungiile provoacă modificări majore în structura peretelui celular, ceea ce are ca efect scăderea rapidă a proprietăţilor de rezistenţă. Această situaţie este determinată de penetrarea agenţilor de degradare produşi de către fungii şi care utilizează metale tranziţionale endogene care conduc la formarea radicalilor reactivi de tipul celor hidroxil, printr-o reacţie Fenton. Astfel s-a constatat că fungiile putregaiului brun (*Gloeophyllum trabeum*) au capacitatea de a biosintetiza compuşi micromoleculari cu structură fenolică şi care participă la degradarea lemnului. Compuşii fenolici conţin funcţii orto-dihidroxilice care au capacitatea de a lega şi de a reduce forma oxidată a ionului feric. In acelaşi timp fungiile produc peroxid de hidrogen care interacţionează cu forma redusă a fierului cu generare de radicali hidroxil care iniţiază degradarea peretelui celular al lemnului.

De aceea metodele care urmăresc protecţia lemnului trebuie să se bazeze pe informaţiile obţinute din studiul mecanismului de biodegradare sub acţiunea fungiilor, astfel încât să se prevină atât degradarea oxidativă cât şi cea hidrolitică a hemicelulozelor, care constituie etapa iniţială în procesele de deteriorare. Studiile realizate în acest sens au urmărit efectele atât ale noilor agenţi propuşi spre utilizare cât şi ale celor convenţionali. In acest scop s-a studiat acţiunea microorganismul *Poria placenta*. Experimentele au fost conduse asupra microorganismului şi enzimelor biosintetizate de acesta. Rezultatele obţinute au indicat că efectele inhibitoare au fost orientate spre capacitatea de hidroliză a hemicelulozelor şi celulozei din peretele celular al lemnului. Acest aspect a fost confirmat atunci când s-a examinat acţiunea agenţilor de protecţie a lemnului asupra enzimelor izolate a căror capacitate de hidroliză a

Scanned with OKEN Scanner

arabinoxilanului şi celulozei se reduce în prezenţa agenţilor de protecţie.

După cum se ştie, în contact cu solul, umiditatea si intemperiile, lemnul este supus acţiunii microorganismelor şi insectelor. Cunoaşterea mecanismelor de autoprotecţie a plantelor, în particular a lemnului, împotriva acţiunii organismelor cu caracter distrugător poate contribui la adapatarea acestora pentru utilizări în scopuri practice.

Arborii prezintă două mecanisme de bază pentru apărare: unul activ şi altul pasiv. Primul mecanism este caractersistic zonelor active ale arborilor în viaţă (alburn si scoarţa internă) şi se manifestă ca o consecinţă a atacului extern al agenţilor distructivi. In această situaţie se activează biosinteza unor compuşi chimici cunoscuţi sub denumirea de fitoalexine şi care protejează arborele împotriva agenţilor patogeni, în particular microorganisme. Fitoalexinele se acumulează în zona atacată şi limitează avansarea infecţiei. In cazul mecanismului pasiv, compuşii chimici de apărare se depozitează şi se acumulează în scoarţa externă şi în duramenul arborelului ca substanţe extractibile. Coloraţia relativă a acestor zone ale arborelui este caracteristică pentru prezenţa componenţilor menţionaţi. Acest sistem pasiv serveşte ca model pentru tratamentele traditionale de conservare a lemnului bazate pe aplicarea substanţelor organice şi anorganice care conferă rezistenţă la acţiunea factorilor care determină degradarea.

Agenţi de protecţie pe baza de taninuri

In cazul sistemelor active ca şi în al celor pasive polifenolii se întâlnesc în concentraţii importante. Din acest motiv s-a propus utilizarea taninurilor ca agenţi de protecţie a lemnului. Exista două clase de taninuri: condensate si hidrolizabile. Dintre acestea primele au fost studiate ca agenţi potenţiali de bioprotecţie.

Taninurile condensate cunoscute şi ca procianidine sunt polimeri aromatici polihidroxilici pe baza de monomeri flavonici cu 15 atomi de carbon (Figura 5.1). Acesti polifenoli sunt biosintetizaţi în principal în scoarţa lemnului, fructele şi seminţele diferitelor specii vegetale. Masa moleculară şi gradul de polimerizare a polifenolilor variază în funcţie de originea lor, ceea ce afectează în mod deosebit

Scanned with OKEN Scanner

solubilitatea lor. In extractele alcoolice ale scoarţei coniferelor, aproape 50 % reprezintă taninurile condensate.

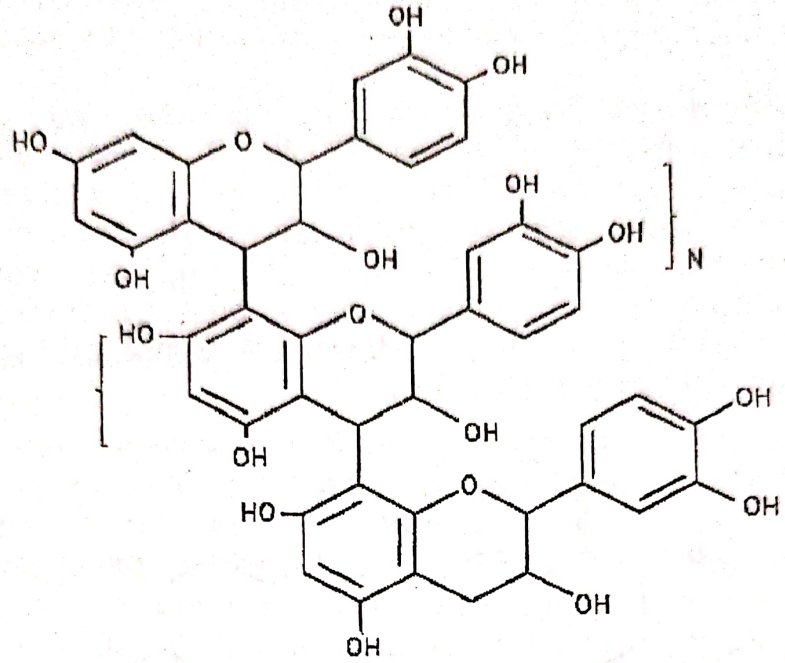


Fig.5.1. *Structura taninurilor condensate*

Taninurile hidrolizabile sunt polifenoli vegetali constituiţi din combinaţii complexe ale acidului galic şi glucozei, compuşi care rezultă în urma reacţiei de hidroliză. Taninurile hidrolizabile sunt prezente într-un număr mare de specii ale regnului vegetal, existenţa lor fiind semnalată practic în toate elementele morfologice ale plantelor.

Până în prezent pentru aceşti metaboliţi secundari, care sunt taninurile, nu există dovezi privind îndeplinirea unei funcţii stabilite în procesele fiziologice care au loc în plante. Se pare că taninurile sunt implicate în mecanismele de protecţie a plantelor împotriva insectelor şi funcţia lor de agenţi alelopatici în interacţiunea cu fungiile este recunoscută. Taninurile reacţionează rapid cu alte biomolecule formând combinaţii complexe cu proteinele (structurale şi catalitice-enzimele), amidonul, substanţele pectice şi celulozice. Atacul enzimatic asupra lemnului produs de fungii şi bacterii este inactivat sau diminuat substanţial în prezenţa taninurilor.

Posibilităţile de protecţie a lemnului bazate pe agenti naturali se înscriu în următoarele direcţii:

- formarea de complecşi taninuri-metale, insolubili;

Scanned with OKEN Scanner

- sinteza şi aplicarea fitoalexinelor şi a compuşilor analogi;
- modificarea chimică lemnului prin intermediul reacţiilor de derivatizare a celulozei cu taninuri condensate.

Formarea complecşilor metale - taninuri

S-a constatat experimental că tratarea lemnului sub presiune cu extracte din scoarta lemnului *Pinus taeda* nu determină reducerea pierderilor de masă ca urmare a atacului microorgansimelor. In schimb, o rezistenţă semnificativă se obţine dacă se combină tratamentul cu săruri de cupru (II), când se formează complecşi insolubili între cupru şi taninuri (Fig.5.2).

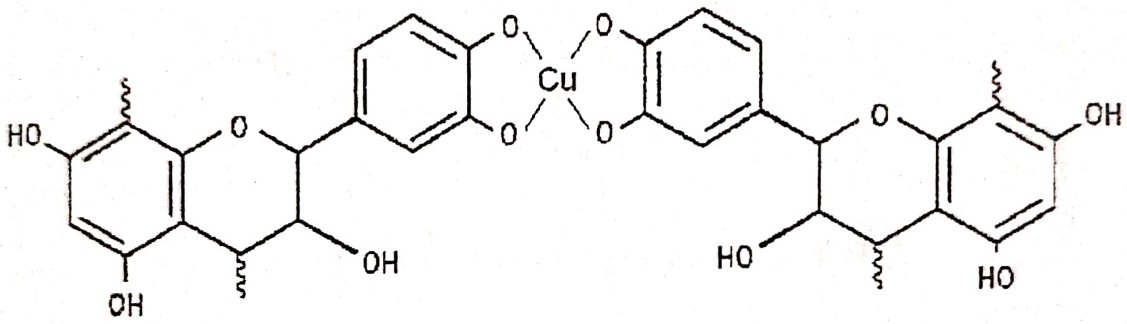


Fig.5.2. *Structura probabilă a complecşilor taninuri-cupru*

Rezultate mult mai bune se înregistrează prin aplicarea unor tratamente duble folosind extracte de coajă sulfonate şi clorură cuprică. Pentru obţinerea taninurilor sulfonate, coaja se tratează cu o soluţie care conţine sulfit de sodiu (4 %) şi carbonat de sodiu (0,4 %), la un hidromodul de 7:1, timp de două ore la temperatura de 95-100° C, care se atinge într-o oră pornind de la cea a mediului ambiant. Tratamentele au oferit rezultate similare cu cele evidenţiate în cazul folosirii pentaclorfenolului pentru produsele din lemn expuse atacului fungului putregaiului alb *Coriolus versicolor*.

Pentru a menţine în soluţie taninul şi sarea de cupru se foloseşte o soluţie de amoniac cu concentraţia de 10- 20 %. După aplicare, solventul se evaporă ceea ce are ca efect formarea complexului tanin-metal, care precipită în proba tratată. Experimentele au stabilit existenţa unei relaţii evidente între numărul Stiasny, care este un indicator al

Scanned with OKEN Scanner

conţinutului de taninuri condensate în extract şi eficienţa tratamentului.

Mecanismul protecţiei lemnului folosind tanin modificat şi complexul tanin-amoniac-cupru a fost studiat în cazul fungului *Fomitopsis palustris.* Complexul se obţine amestecând soluţii de amoniac (18 %), de tanin (5%) şi de $CuCl_2$ 0,1 M în proporţii volumetrice de 15:14:15.

Datele obţinute au evidenţiat că, dacă lemnul este tratat cu complexul cupru-amoniac (fără tanin) se constată inhibarea dezvoltării şi reducerea miceliului fungal şi a cantităţii de proteine biosintetizate. In acelaşi timp, enzime cum ar fi mananaza şi xilanaza sunt inhibate ca urmare a tratamentului cu complecşi amoniac-cupru fără adaos de tanin sau folosind soluţii amoniacale de tanin. Dacă se foloseşte complexul tanin-amoniac-cupru, la efectele de inhibare a enzimelor menţionate se adaugă şi cel de blocare a compenentei *Cx* din complexul celulazic. Totodată, s-a observat în urma unor astfel de experimente suprimarea producerii de acid oxalic cu rol important în activitatea peroxidazei manganului implicate în biodegradarea ligninei.

Sinteza fitoalexinelor

Cunoaşterea mecanismului de formare a fitoalexinelor permite folosirea unei funcţii a produselor naturale ca model pentru realizarea de noi agenţi de protecţie a lemnului cu posibilităţi de utilizare industrială. Există o mare varietate de compuşi chimici cu acţiune caracteristică fitoalexinelor care include terpenoide şi alcooli poliacetilenici, dar cei mai importanţi sunt polifenolii de tipul flavonoidelor. Structura unor fitoalexine se poate aproxima plecând de la structurile monomere care se repetă şi care constituie taninurile condensate (Fig.5.3).

De exemplu, taninurile pot fi supuse unei reacţii de tioliză acidă cu sulfura de alchil. In acest fel s-au sintetizat analogi ai fitoalexinelor cu derivaţi de flavonoide cu catene alchil care contin 6 până la 16 atomi de carbon, activi faţă de bacterii şi fungi. Cele mai bune rezultate au fost înregistrate pentru derivaţii care conţin o catenă cu 10 atomi de carbon. Concentraţiile minime inhibitorii variază de la un organism la altul. Valoarea de 10 ppm constatată pentru fungi creşte rapid la 500 ppm la bacteriile gram-pozitive, depăşind acest nivel pentru alte microorganisme.

Scanned with OKEN Scanner

Fungi *Phanerochaete chrysosporium* şi *Coriolus verssicolor* sunt inhibaţi în cazul unor tratamnente cu soluţii ale produselor sintetizate de concentaţii în domeniul menţionat.

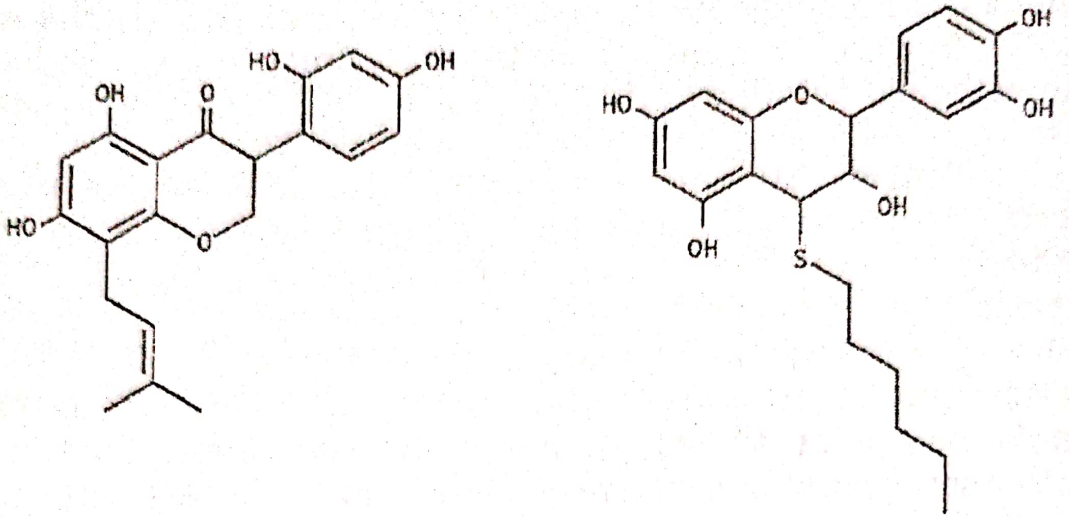


Fig.5.3. *Structura unei fitoalexine şi cea a unui analog sintetizat plecând de la taninuri condensate*

Compuşii analogi şi fitoalexinele naturale manifestă un amplu spectru de activitate antimicrobiană la nivele de toxicitate echivalentă. Experimentele efectuate *in vitro* cu fitoalexine şi analogii lor au condus la rezultate promiţătoare comparativ cu aplicaţiile directe ca biopesticide pe plante (*in vivo*) din care s-au obţinut rezultate contradictorii. Din acest motiv, este necesar să se studieze relaţia între structură şi toxicitate şi mecanismele de acţiune a fitoalexinelor şi analogilor lor. Se estimează că rezultatele care se vor obţine vor permite să se demonstreze dacă produsele analizate prezintă o toxicitate suficientă pentru a putea fi utilizate pe scară largă.

Derivaţi ai lemnului

Mostrele de lemn de pin tratate cu taninuri condensate extrase din scoarţa acestuia au prezentat o rezistenţă semnificativă atunci când s-au supus atacului cu fungul *Gloephyllum trabeum*. Formarea unor legături covalente între flavonoidele extractului şi celuloza din lemn ar putea explica rezultatele înregistrate. Ca o consecinţă a tratamentului se modifică şi structura lemnului care se reflectă în unele proprietăţi fizice.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplele prezentate confirmă faptul că plantele superioare biosintetizează compuşi care le oferă rezistenţă la acţiunea organismelor xilofage (fungi şi insecte), motiv pentru care s-au iniţiat programe de cercetare destinate identificării surselor, metodelor de separare şi de utilizare a acestora ca agenţi de protecţie a lemnului. În acelaşi timp, astfel de preocupări pot fi asociate cu cele privind valorificarea complexă a resurselor şi produselor secundare rezultate din agricultură, precum şi din industriile forestieră, de prelucrare a lemnului şi alimentară.

VI. PROTECŢIA LEMNULUI CONTRA FOCULUI

Apărarea lemnului contra acţiunii focului se realizează prin tratarea cu substanţe denumite ignifuge sau antipirine care au scopul de a mări rezistenţa materialelor lemnoase la ardere. Prin natura lor organică, aceste materiale fac parte din categoria substanţelor combustibile şi prin ignifugare nu pierd această proprietate. Procesul de ignifugare conduce numai la o întârziere a aprinderii, iar după aprindere, la o încetinire a procesului de ardere, prin suprimarea flăcării şi, pe cât posibil, şi la stingerea cât mai rapidă a jarului.

Efectul de întârziere a procesului de ardere este limitat şi conduce în practică la prelungirea timpului necesar pentru declanşarea unui incendiu – apreciat la cca. 30-60 min. Efectul de stingere a flăcării are mare importanţă practică pentru propagarea focului.

Pentru a înţelege mai bine rolul substanţelor ignifuge în procesul de ardere, este necesar să se facă o examinare a fazelor prin care trece acest proces.

În faza iniţială a procesului de ardere, trebuie să existe o sursă de încălzire puternică care să conducă materialele la descompunere termică, după care urmează faza a doua de aprindere a gazelor rezultate. Lemnul până la 130-140°C pierde apa nefiind supus la o descompunere termică. Dacă temperatura creşte începe fenomenul de descompunere termică cu formarea de hidrocarburi combustibile care se pot aprinde şi arde. Punctul de inflamabilitate a acestor gaze este cuprins între 215-250°C. În acest interval, o flacără în prezenţa oxigenului din aer ar

Scanned with OKEN Scanner

putea aprinde gazele rezultate care ar arde cu viteză mare, propagând focul.

Dacă încălzirea provocată de sursa respectivă ar continua şi temperatura ar creşte până la 350°C, gazele produse de descompunere ajung, în contact cu oxigenul din aer, la autoaprindere. Acesta este fenomenul care se produce uneori în cazul incendiilor, când lemnul deşi aflat la distanţe relativ mari de flacără, se aprinde brusc datorită căldurii radiate.

Din cele prezentate rezultă că în lupta contra acţiunii focului trebuie să se evite îndeplinirea simultană a celor două condiţii de bază ale arderii: încălzirea la temperatură ridicată a materialelor (împiedicarea formării de gaze inflamabile) şi contactul cu aerul, care prin prezenţa oxigenului, întreţine arderea.

Practic, evitarea condiţiilor de ardere poate fi realizată pe următoarele căi:

a) Crearea unui strat protector care să ferească materialele inflamabile de încălziri la temperaturi prea ridicate – impiedicându-se astfel descompunerea şi formarea gazelor inflamabile.
b) Rarefierea gazelor inflamabile în aşa măsură încât să devină neinflamabile.
c) Împiedicarea accesului oxigenului, respectiv al aerului, în timpul arderii (prin formare de gaze inerte).
d) Favorizarea formării la suprafaţă a unui strat izolator carbonizat.
e) Reducerea incandenscenţei stratului de cărbune.

6.1. Clasificarea substanţelor ignifuge şi modul lor de acţiune

Substanţele ignifuge pot fi grupate, din punct de vedere al modului cum acţionează, în următoarele categorii:

a) Substanţe solide, cu acţiune mecanică, care se aplică sub formă de amestecuri lichide, realizând după uscare un înveliş izolator în stare solidă care nu arde şi împiedică accesul oxigenului. Stratul trebuie să adere bine la suprafaţa materialului, să nu conducă uşor căldura şi să nu crape la variaţii de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

Din această categorie fac parte multe substanţe (tencuielile de ciment, var, cretă, cenuşă, talc, argilă).

b) Substanţe solide care se topesc la căldură, în timpul focului formând un înveliş protector, în parte pătrunzând şi în straturile superficiale ale materialelor respective. Acestea acţionează în primul rând prin desorbţia căldurii latente de topire şi exercită apoi o protecţie mecanică sub forma unui strat izolator, caracterizat printr-o aderenţă mai bună decât în cazul (a).

c) Substanţe care produc prin topire învelişuri spumoase, bogate în cărbune, izolând foarte bine restul lemnului de căldură – de exemplu substanţele pe bază de silicaţi.

d) Substanţele care produc în timpul arderii gaze inerte şi care impiedică accesul oxigenului la suprafaţa materialelor, îngreunând astfel arderea gazelor produse din descompunerea lemnului. Un asemenea efect este realizat, de exemplu, de amestecul pus în libertate în timpul arderii de unele săruri de amoniu.

e) Substanţe care produc carbonizarea la suprafaţa de contact. Prin descompunerea unor substanţe sub influenţa căldurii se pun în libertate acizi sau baze care conduc la formarea unui strat de cărbune la suprafaţă, la temperaturi joase. Stratul de cărbune astfel format, fiind rău conducător de căldură reduce posibilitatea de încălzire a straturilor mai profunde şi micşorează deci inflamabilitatea materialelor lemnoase.

f) Substanţele care exercită mai multe acţiuni de protecţie în acelaţi timp. Fosfatul de amoniu, se descompune în timpul arderii, consumând o cantitate de căldură. Amoniacul şi acidul fosforic care iau naştere acţionează de asemenea: primul exercită o acţiune de stingere iar acidul fosforic realizează un înveliş carbonizator. Acesta se transformă în acid metafosforic care, prin topire, îmbracă materialele într-un strat, împiedicând arderea mai departe a cărbunelui. Carbonatul de potasiu exercită o acţiune de protecţie complexă prin faptul că este higroscopic, se topeşte şi îmbracă lemnul cu un strat protector,

Scanned with OKEN Scanner

exercitând totodată o carbonizare puternică cu formarea unui înveliş de spumă.

6.2. Condiţiile tehnice pe care trebuie să le îndeplinească substanţele ignifuge

Condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească substanţele ignifuge pentru a realiza o protecţie cât mai bună contra acţiunii focului sunt următoarele:

a) să pătrundă cât mai bine în materialele care se tratează
b) să se fixeze de substrat
c) să nu atace materialele supuse la ignifugare, micşorându-le rezistenţele mecanice sau alte propietăţi de bază (culoare, elasticitate)
d) să nu corodeze metalele cu care ar veni în contact
e) să fie ieftine şi uşor de preparat din materii prime disponibile
f) să nu necesite o manoperă prea complicată
g) să păstreze cât mai mult timp eficacitatea de ignifugare
h) să nu favorizeze atacul ciupercilor.

Prima condiţie, aceea de pătrundere în masa lemnului este de mare importanţă, condiţionând în cele din urmă eficacitatea ignifugării.

Pentru a ajuta difuzia, se adaugă substanţe vehiculante – sulfonaţii diferitelor uleiuri vegetale, amoniac, sau agenţi de umectare care reduc tensiunea superficială a lichidelor.

6.3. Substanţele utilizate pentru ignifugare

6.3.1. Compuşii acidului boric

Boraxul ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), acidul boric (H_3BO_3) şi perboratul de amoniu [$(NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$] sunt în general foarte bune antipirene. Boraxul prin încălzire se umflă, degajă vapori de apă (la 350-400°C pierde toată apa de cristalizare) şi se topeşte apoi (la 740°C), transformându-se într-un înveliş sticlos. El posedă de asemenea şi proprietăţi antiseptice.

Scanned with OKEN Scanner

Perboratul de amoniu posedă însuşiri ignifuge foarte puternice; fiind însă foarte scump nu este utilizat în practică.

6.3.2. Sărurile acidului fosforic

Fosfatul secundar de amoniu, $[(NH_4)_2HPO_4]$ şi monofosfatul de amoniu, $[(NH_4)_2H_2PO_4]$ prezintă o ignifugare foarte bună datorită faptului că în timpul arderii, sărurile pun în libertate amoniac şi acid fosforic care acoperă lemnul cu o peliculă de protecţie. Eficacitatea deosebită a acestor săruri constă în stingerea completă a flăcării în timpul procesului de ardere. Nu sunt toxice, însă au dezavantajul că în condiţii prielnice favorizează dezvoltarea ciupercilor xilofage. Pentru a evita aceasta, se amestecă cu substanţe fungicide (dinitrofenol, NaF, fluorosilicat de Na sau de Mg).

Fosfatul secundar de amoniu este considerat ca fiind cea mai eficace dintre sărurile de amoniu, prezentând o acţiune pentru o durată de mai mulţi ani întrucât este relativ puţin volatil.

Sarea este foarte solubilă în apă şi se utilizează sub formă de soluţii de 40%.

Însuşiri ignifuge prezintă şi fosfatul acid de magneziu, $[(MgHPO_4]$, precum şi trifosfatul de potasiu, $[K_3PO_4 \bullet 4H_2O]$.

6.3.3. Sărurile acidului clorhidric

Clorura de amoniu, $[NH_4Cl]$, este o sare cu eficacitate mare, însă relativ volatilă, din care cauză ignifugarea nu este durabilă în timp. Chiar în apropierea focului se volatilizează înainte de descompunere, explicând ineficacitatea ei în cazul ignifugării de suprafaţă. Eficacitatea este superioară în cazul impregnării prin metoda vacuum-presiune. Corodează puternic metalele.

Clorura de calciu, $(CaCl_2 \bullet 6H_2O)$ prezintă proprietăţi ignifuge prin pierderea apei de cristalizare conţinută şi prin topire acoperă lemnul, precum şi printr-o uşoară acţiune de carbonizare parţială. Are eficacitate în cazul impregnării prin înglobarea unei mari cantităţi. La suprafaţă nu are eficacitate.

Scanned with OKEN Scanner

Clorura de zinc, $ZnCl_2$ prezintă pe lângă proprietăţile ignifuge şi proprietăţi fungicide. Are dezavantajul că este foarte higroscopică, corodează metalele, iar la concentraţii ridicate (peste 5%) influenţează negativ rezistenţele mecanice ale lemnului.

Clorura de aluminiu, ($AlCl_6 \cdot 12H_2O$) prezintă o eficacitate mare dacă este aplicată în cantitate suficientă. Produsul exercită o acţiune de descompunere şi de carbonizare superficială a lemnului sub influenţa căldurii, prin punerea în libertate a HCl şi o micşorare a temperaturii prin degajare de vapori de apă.

Clorura de magneziu, ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), prezintă o eficacitate suficientă numai în cazul în care este utilizată la impregnare prin vacuum şi presiune fiind necorespunzătoare pentru tratamente de suprafaţă. La temperatură ridicată exercită o acţiune de carbonizare a lemnului mai accentuată decât clorura de calciu, însă nu acţionează asupra stingerii flăcării. În timpul arderii se formează oxid de magneziu, cu coeficient de conductivitate termică mare, influenţând negativ însuşirile de ignifug pentru lemn.

6.3.4. Sărurile acidului sulfuric

Sulfatul de amoniu [$(NH_4)_2SO_4$], ocupă locul cel mai important dintre sărurile acidului sulfuric având eficacitate mare în cazul în care este utilizat la impregnarea în profunzime a lemnului şi o acţiune relativ redusă pentru tratarea superficială.

Ca ignifug, produsul este ieftin având eficienţă aproape egală cu cea a fosfatului de amoniu cu care se utilizează şi în amestec la ignifugarea în profunzime. Amestecul de sulfat de amoniu (64,5%) şi fosfat secundar de amoniu (30%), cu un adaos de 0,5% dinitrofenol a dat rezultate bune în cazul ignifugării la suprafaţă.

Sulfatul de aluminiu, [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$], are proprietăţi ignifuge, cu condiţia de a fi utilizat în cantităţi suficiente. Însuşirile ignifuge se manifestă prin eliminarea apei de cristalizare şi prin carbonizarea lemnului în urma descompunerii termice cu punerea în libertate a acidului sulfuric.

Scanned with OKEN Scanner

Sulfatul de aluminiu şi potasiu, $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$, este un bun ignifug.

6.3.5. Sărurile acidului carbonic

Carbonaţii alcalini de Na sau K, sunt caracterizaţi prin acţiunea de carbonizare a lemnului în urma descompunerilor la temperatură mare, ridicând temperatura de aprindere şi punctul de inflamabilitate al materialelor. Astfel, lemnul tratat cu o soluţie de 10% carbonat de sodiu sau potasiu, ajunge la punctul de inflamabilitate şi la formarea jarului cu 220-225°C peste temperatura obişnuită.

Carbonatul de potasiu, $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$, este aplicat prin pensulare (în două reprize), în concentraţie de 46% cu rezultate foarte bune. Eficacitatea ignifugă se menţine şi în timp – după un an nu s-a constatat o micşorare a acesteia cu mai mult de 2 %. Produsul nu exercită o influenţă negativă asupra rezistenţei lemnului decât într-o măsură practic foarte redusă, nu favorizează dezvoltarea ciupercilor şi nu atacă fierul.

Carbonatul de sodiu, $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$, prezintă de asemenea însuşiri ignifuge, care sunt însă inferioare carbonatului de potasiu. Cel mai mare inconvenient îl constituie faptul că formează eflorescenţă şi poate să se desprindă de pe lemn după un anumit timp.

6.3.6. Sărurile acizilor siliciului

Silicatul de sodiu, Na_2SiO_3, **şi silicatul de potasiu,** K_2SiO_3, ocupă un loc important în grupa substanţelor ignifuge aplicate de regulă la suprafaţa lemnului. Se aplică prin pensulare sau spriţuire. Eficacitatea se datorează topirii acestora sub acţiunea focului şi formarea unui înveliş izolator, spumos la suprafaţa lemnului.

Soluţiile trebuie aplicate în mai multe reprize (de conc. crescândă) pentru a pătrunde într-o oarecare măsură şi în lemn şi pentru a adera cât mai bine şi pentru a se forma o peliculă suficient de groasă (180 g sare la 1 m^3 lemn). Aceste săruri prezintă dezavantajul că nu sunt stabile în aer întrucât sub acţiunea CO_2 se descompun:

Scanned with OKEN Scanner

$$Na_2SiO_3 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + SiO_2$$
$$K_2SiO_3 + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + SiO_2$$

Descompunerea începe la câteva săptămâni de la aplicare formându-se la suprafaţă fulgi albi care se desprind uşor. O atenuare a procesului se realizează prin aplicarea soluţiilor în trei reprize din care prima foarte diluată pentru a se favoriza difuzia în lemn şi prin adăugarea de diferite ingrediente în soluţii. Eficacitatea silicaţilor se apreciază la cca. 1 an.

Soluţiile sunt instabile în timp, de aceea se adaugă pentru stabilizare sodă causică. Silicaţii pot fi utilizaţi în amestec (4 părţi silicat de sodiu (40^{o}Bé), 1 parte NaCl 26 % şi 1 parte NaOH 20%). De asemenea, pot fi utilizaţi şi în amestec cu cretă, caolin, talc sau kieselgur pentru a se mări stabilitatea în timp şi aderenţa la lemn. După uscare stratul trebuie să aibă 1 mm grosime. Adăugându-se $Ca(OH)_2$ se obţine un înveliş mai rezistent la spălare.

Polisilicatul de etil, utilizat în prepararea vopselelor, s-a dovedit a avea însuşiri ignifuge. Transformarea acestuia în silice, prin hidroliză, având ca fază intermediară acidul silicic, contribuie la realizarea unui strat cu proprietăţi ignifuge şi antiacide.

Alte substanţe ignifuge:

Bromura de amoniu (NH_4Br), posedă însuşiri fungicide ridicate şi o eficacitate relativ îndelungată. Atacă puternic metalele.

Acetatul de sodiu, exercită o acţiune ignifugă suficientă şi o bună impregnare, prin imersie. Produsul nu este coroziv, însă favorizează dezvoltarea ciupercilor.

Parafina clorurată. Parafina cu un conţinut de 70 % clor dă bune rezultate. Se utilizează în amestec în care ea trebuie să fie în proporţie de minimum 30-50%.

6.4. Prepararea şi aplicarea substanţelor ignifuge

După modul de aplicare şi de acţiune produsele care se folosesc în practică pentru ignifugarea lemnului se împart în următoarele grupe:

1. Produse care formează pelicule subţiri de materiale ignifuge şi termoizolatoare

Scanned with OKEN Scanner

2. Vopsele speciale ignifuge
3. Soluţii de săruri pentru ignifugare în profunzime a lemnului.

6.4.1. Produse care formează acoperiri ignifuge şi termoizolatoare

Din această categorie fac parte materialele care în timpul proceselor de ardere exercită de regulă numai acţiune mecanică. Acestea se aplică sub formă de straturi subţiri de 3-5 mm.

Întrebuinţarea ca materiale ignifuge a acoperirilor şi a tencuielilor termoizolatoare, ca de exemplu tencuiala obişnuită cu var, se bazează pe faptul că ele îngreunează mult transmiterea căldurii de la sursa de foc, ceea ce face ca descompunerea termică a lemnului sub acţiunea căldurii să se producă foarte încet. Posibilitatea aprinderii de la o sursă de foc este exclusă.

În literatura de specialitate se recomandă următoarele:

a. Invelişurile pe bază de amestecuri de ciment, lapte de var cu adaos de argilă, lut, fibre organice.
b. Tencuieli pe bază de agregate anorganice, având la bază ciment sau var cu adaos de zgură de cazane.
c. Tencuieli pe bază de agregate organice, care au la bază pe lângă ciment şi var, făină de lemn sau turbă – pentru evitarea mucegăirii se adaugă soluţie de $FeSO_4$ 3-5%.
d. Chituri pentru umplerea crăpăturilor. Operaţia de umplere a crăpăturilor precede ignifugarea. Se întrebuinţează fie aceeaşi compoziţie ca la acoperirea suprafeţelor, fie pe bază de ipsos sau argilă cu nisip.

6.4.2. Vopsele speciale ignifuge

Vopselele ignifuge se împart în următoarele categorii:

a) vopsele şi straturi ignifuge pe bază de silicaţi solubili
b) vopsele de aplicat la suprafaţă fără silicaţi.

6.4.2.1. Vopsele ignifuge pe bază de silicaţi

Proprietăţile ignifuge se datoresc prezenţei în aceste vopsele a sticlei solubile libere şi introducerii de agregate

Scanned with OKEN Scanner

stabile la acţiunea atmosferică (cretă, pământ, etc.). Agregatele transformă însă, într-o anumită măsură, sticla solubilă în compuşi insolubili, micşorând astfel proprietăţile ignifuge ale vopselelor.

Pentru a preveni crăparea peliculelor de vopsele pe bază de silicaţi, care sunt de regulă puţin elastice, la prepararea vopselei se adaugă clei animal, amidon, cauciuc, sau un exces de sticlă solubilă.

Un adaos de azbest de calitate inferioară măreşte rezistenţa la foc a acestor vopsele.

Reţete de vopsele:

Reţeta 1

- silicat de sodiu 45^{O}Bé	40%
- apă	20%
- pigment mineral (ocru, miniu de fier) măcinat fin	4%
- dolomit, măcinat fin	3%
- argilă roşie, trecută prin sita cu 900 ochiuri/cm^2	4%
- cretă	9%

Reţeta 2

- silicat de sodiu (50^{O}Bé)	44%
- talc	30%
- cretă	14%
- apă	12%.

6.4.2.2. Vopsele ignifuge fără silicaţi

În această categorie intră vopselele, fie pe bază de substanţe cu acţiune pur mecanică, fie combinată. Se prepară pe bază de argilă, lapte de var, ipsos şi un liant (clei animal sau soluţie disulfitică concentrată)

Reţetele utilizate sunt următoarele:

- vopsele pe bază de borat de zinc, cuprinzând borat de zinc (6,70 părţi), miniu de fier (3,30 părţi), ulei de în fiert (10 părţi), terebentină (1 parte)
- vopsele pe bază de sulfat şi fosfat de amoniu: sulfat şi fosfat de amoniu (10-20%) şi ca lianţi, soluţie reziduală disulfitică sau diferite cleiuri.

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu: sulfat de amoniu (15%), fosfat secundar de amoniu (15%), apă (40%), soluţie disulfitică concentrată (30%).

Reţetele ignifuge pot îngloba şi alte ingrediente cu acţiune mecanică (azbest praf) sau cu acţiune chimică (clorură de amoniu, clorură de zinc)

6.4.3. Soluţii ignifuge pentru ignifugarea în profunzime a lemnului

Eficacitatea acestor soluţii ignifuge depinde în primul rând de natura sărurilor utilzate, de adâncimea de difuzie şi de cantitatea de sare introdusă în lemn.

Reţete:

1. Sulfat de amoniu (15%), borax (3%), fosfat de amoniu (5%), fluorură de sodiu (2%), apă (75%).
2. Sulfat de amoniu (20%), borax (5%), apă (75%).
3. Sulfat de amoniu (20%), fosfat de sodiu (10%), fluorură de sodiu (2%), apă (68%).
4. Sulfat de amoniu (23%), fluorură de sodiu (2%), apă (75%).

6.5. Procedee de ignifugare

Pot fi împărţite în două mari categorii: procedee de suprafaţă şi în profunzime.

Din punct de vedere al eficacităţii şi al duratei în timp, cele din grupa a doua sunt de regulă superioare însă mai greu de aplicat în practică.

Tratarea la suprafaţă poate fi efectuată prin pensulare sau stropire, iar tratarea în profunzime prin procedee mai complicate: prin imersare în băi sau prin presiune şi vacuum.

Placajele şi plăcile aglomerate pot fi ignifugate prin aplicarea mai multor procedee şi anume:

- tratamente aplicate după fabricarea lor;
- tratamente aplicate în timpul procesului de fabricaţie;
- tratamente aplicate anterior fabricării plăcilor, asupra materialului lemnos care intră în componenţa acestora.

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie selectivă

1. Gh.Rozmarin, *„Fundamentări macromoleculare ale chimiei lemnului"*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984
2. Th. Măluţan, "*Teză de doctorat*", I. P.Iaşi, 1997
3. H. A. Krässig, *„Structure, Accesibility and Reactivity"*, Gordon and Breach Science Publishers, Switzerand, 1993
4. D. Fengel, G. Wegener, "*Wood chemistry, Ultrastructure-, Reactions"*, Walter de Gruyter, Berlin, 1980
5. Cr.I. Simionescu, Gh. Rozmarin, *„Chimia lemnului şi a celulozei"*, I.P.Iaşi, vol. I, 1986
6. I. Morariu, I. Todor, "*Botanică sistematică*", Ed. Didactică şi pedagogică, Buc., 1972
7. C.Toma, R. Butnaru, Gh. Rozmarin, "*Studiul chimiei lemnului şi ameliorarea proprietăţilor lui*", Vol. I, I.P.Iaşi, 1975
8. Koch Peter, "*Utilization of hardwoods growing on southern pine sites*", U.S. Dep. Agric. For. Serv., Agric. Handb. 605, Vol. I, 1985
9. V. I. Popa, "*Chap. 5. Hemicelluloses in "Polysaccharides in Medicine and Biotechnology"*, Edited by Severian Dumitriu, Marcel Dekker Inc., New York, 1996
10. V. I. Popa, "*Chap. 20. Enzymatic hydrolysis of hemicelluloses and cellulose, in "Structural Diversity and Functional Versality of Polysaccharides"* Edited by S. Dumitriu, Marcel Dekker Inc, 1998
11. V. I. Popa, I. Spiridon and N. Anghel, "*Procese biotehnologice în industria de celuloză şi hârtie*", Ed. Media - Tech, Iasi, 2001
12. V. I. Popa, "*Progrese în biotehnologie*", Ed. Sedcom Libris, Iaşi, 2001
13. Georgeta Lucia Dumitrescu, *„Referat de doctorat"*, I.P.Iaşi, 1994
14. D.Yelle, B. Goodell, D. J. Gardner, A. Amirbahman, P. Winistofer, Forest prod. J., 54 (4), 73-78, 2004
15. F. Ruben, L. Gonzales, Madera y Bosques, 2 (2), 67-73, 1996
16. Peter E. Laks and Peggy A. McKaig, Holzforschung 42 (5), 299-3006, 1988
17. Haruhiko Yamaguchi and Kyoko Yoshino, Holzforschung, 55 (5), 464-470, 2001
18. Laks, P.E., Phytochemistry, 26 (6), 1617-1621, 1987

Scanned with OKEN Scanner

ISBN 973-667-293-X
9 789736 672934

ISBN 978-973-667-293-4

Scanned with OKEN Scanner